

## Polyacetal composition, and the use thereof

**Publication number: DE3832295**

**Publication date:** 1989-03-30

**Inventor:** SUZUKI YOSHIO (JP); KOMATSU TAMIKUNI (JP);  
NAKAMURA MIKIHICO (JP); SHIIHASHI SHIGEO (JP)

**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND (JP)

**Classification:**

**- International:** C08L59/00; C08L77/00; C08L79/00; C08L59/00;  
C08L77/00; C08L79/00; (IPC1-7): B60C1/00; C08J5/04;  
C08L59/02; C08L79/08; D07B1/02

**- european:** C08L59/00

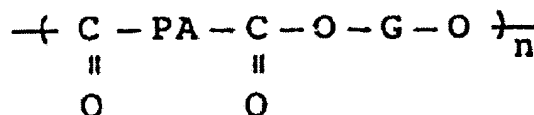
**Application number:** DE19883832295 19880922

**Priority number(s):** JP19880049863 19880304; JP19880050034 19880303;  
JP19870238039 19870922; JP19870238040 19870922;  
JP19870306885 19871204; JP19870328711 19871225

**Report a data error here**

## Abstract of DE3832295

The invention relates to a polyacetal composition which comprises (A) from 70 to 97% by weight of a polyacetal and (B) from 30 to 3% by weight of a transparent polyamide (nylon) elastomer of the formula in which PA is a radical which remains after removal of the carboxyl groups from a polyamidodicarboxylic acid or a polyamideimidodicarboxylic acid of a certain definition, and G represents the radical of a glycol which remains after removal of the hydroxyl groups, where the polyamide elastomer has a relative viscosity of at least 1.5, measured in m-cresol at 30°C and at a polymer concentration of 0.5 g/dl, and a 1 mm thick film of the polyamide elastomer has a haze value of not more than 75%. The invention also relates to stretched and oriented polyacetal materials based on this composition.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3832295 A1

21 Aktenzeichen: P 38 32 295.1  
22 Anmeldetag: 22. 9. 88  
43 Offenlegungstag: 30. 3. 89

51 Int. Cl. 4:  
C 08 L 59/02  
C 08 L 79/08  
C 08 J 5/04  
B 60 C 1/00  
D 07 B 1/02  
// D 01 F 6/50, 6/90

Behördenvermerk

DE 3832295 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31  
22.09.87 JP 62-238039 22.09.87 JP 62-238040  
04.12.87 JP 62-306885 25.12.87 JP 62-328711  
03.03.88 JP 63-50034 04.03.88 JP 63-49862

71 Anmelder:  
Asahi Kasei Kogyo K.K., Osaka, JP

74 Vertreter:  
Strehl, P., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;  
Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Groening,  
H., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte; Schulz, R., Dipl.-Phys.  
Dr.rer.nat., Pat.- u. Rechtsanw., 8000 München

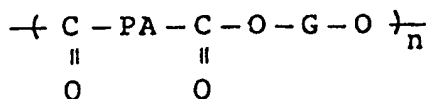
72 Erfinder:  
Suzuki, Yoshio; Komatsu, Tamikuni; Nakamura,  
Mikihiko; Shiihashi, Shigeo, Fuji, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Polyacetal-Zusammensetzung und ihre Verwendung

Eine Polyacetal-Zusammensetzung wird zur Verfügung gestellt, die umfaßt

(A) 70 bis 97 Gew.-% eines Polyacetals und  
(B) 30 bis 3 Gew.-% eines transparenten Polyamid-Elastomeren der allgemeinen Formel



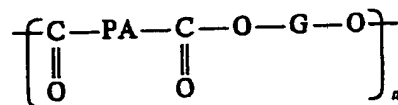
in der PA einen Rest bedeutet, der nach Entfernen der Carboxylgruppen aus einer Polyamid-dicarbonsäure oder einer Polyamid-imid-dicarbonsäure einer bestimmten Definition verbleibt und G den nach Entfernen der Hydroxylgruppen verbleibenden Rest eines Glycols darstellt, wobei das Polyamid-Elastomere eine relative Viskosität von mindestens 1,5, gemessen in m-Cresol bei 30° C und bei einer Polymerkonzentration von 0,5 g/dl hat und eine 1 mm dicke Folie aus dem Polyamid-Elastomeren einen Trübungswert von nicht mehr als 75% zeigt.  
Die Erfindung betrifft außerdem verstrackte und orientierte Polyacetal-Materialien auf Basis dieser Zusammensetzung.

DE 3832295 A1

1. Polyacetal-Zusammensetzung, die umfaßt

(A) 70 bis 97 Gew.-% eines Polyacetals und

(B) 30 bis 3 Gew.-% eines transparenten Polyamid-Elastomeren, dargestellt durch die allgemeine Formel



in der

PA einen Rest bedeutet, der durch Entfernen der Carboxylgruppen aus

(i) einer Polyamid-dicarbonsäure mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 400 bis 3000, die aus Caprolactam und einer C<sub>4</sub>—C<sub>40</sub>-Dicarbonsäure gebildet ist, oder

(ii) aus einer Polyamid-imid-dicarbonsäure mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 400 bis 3000, die aus Caprolactam und einer zur Bildung mindestens eines Imidrings befähigten dreiwertigen oder vierwertigen aromatischen Polycarbonsäure gebildet ist, erhältlich ist, und

G einen Rest bedeutet, der nach Entfernen der Hydroxylgruppen aus mindestens einem Glycol erhältlich ist, der unter (i) Polyoxyalkylenglycolen, (ii) α,ω-Dihydroxykohlenwasserstoffen und (iii) Polyester-glycolen mit einer Hydroxylgruppen an jedem Molekülende, die durch Umsetzen eines der vorstehen- den beiden Glycole mit einer C<sub>4</sub>—C<sub>40</sub>-Dicarbonsäure erhältlich sind, ausgewählt ist, wobei jedes der Glycole ein Molekulargewichts-Zahlenmittel von 500 bis 8000 hat,

wobei das Polyamid-Elastomere eine relative Viskosität von mindestens 1,5 in m-Cresol bei 30°C bei einer Polymerkonzentration von 0,5 g/dl besitzt und eine 1 mm dicke Folie aus dem Polyamid-Elasto- meren einen Trübungswert von nicht mehr als 75% hat.

2. Polyacetal-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid-Elastomere unter Verwendung eines Polyoxyethylenglycols, Polyoxytetramethylenglycols, Oxyalkylen-modifizierten Polyoxytetramethylenglycols, α,ω-Dihydroxykohlenwasserstoffes oder eines Gemisches dieser Glycole als Glycol-Komponente gebildet ist.

3. Polyacetal-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid-Elastomere ein Polyetheresteramid ist, welches aus (i) Polyamiddicarbonsäure-Segmenten mit einem Molekularge- wichts-Zahlenmittel von 400 bis 3000, die aus Caprolactam und einer C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Dicarbonsäure gebildet sind, und (ii) Polyoxytetramethylenglycol-Segmenten mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 800 bis 4000 besteht und das Polyetheresteramid ein Polyamid-Verteilungs-Verhältnis von 0,7 bis 1,3 zeigt.

4. Polyacetal-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid-Elastomere ein Polyamid-imid-Elastomere ist, welches aus (i) Polyamid-imid-dicarbonsäure-Segmenten mit einem Mo- lekulargewichts-Zahlenmittel von 400 bis 3000, die aus Caprolactam und einer dreiwertigen oder vierwerti- gen aromatischen Polycarbonsäure, die zur Bildung mindestens eines Imidrings befähigt ist, gebildet sind, und (ii) Polyoxytetramethylenglycol-Segmenten mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 500 bis 4000 besteht.

5. Polyacetal-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid-Elastomere ein Polyetheresteramid ist, welches aus (i) Polyamiddicarbonsäure-Segmenten mit einem Molekularge- wichts-Zahlenmittel von 400 bis 3000, die aus Caprolactam und einer C<sub>4</sub>—C<sub>20</sub>-Dicarbonsäure gebildet sind und (ii) Polyoxyethylenglycol-Segmenten mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 500 bis 4000 besteht.

6. Polyacetal-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid-Elastomere ein Polyamid-imid-Elastomeres ist, welches aus (i) Polyamid-imid-dicarbonsäure-Segmenten mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 400 bis 3000, die aus Caprolactam und einer zur Bildung mindestens eines Imidrings befähigten dreiwertigen oder vierwertigen aromatischen Polycarbonsäure gebildet sind und (ii) Polyoxyethylenglycol-Segmenten aus Polyoxyethylenglycol-polyoxytetramethylenglycol-Mischsegmen- ten mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 500 bis 4000 besteht.

7. Polyacetal-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid-Elastomere aus einer C<sub>4</sub>—C<sub>40</sub>-Dicarbonsäure sowie entweder einem Polyamid oder einem Polyamid-imid mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 500 bis 8000 und einer Hydroxylgruppe an jedem Ende des Moleküls gebildet ist und durch Kondensation unter Wasseraustritt einer Polyamid-dicarbonsäure oder einer Polya- mid-imid-dicarbonsäure mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 400 bis 3000 mit einem Polyoxyal- kylenglycol oder mit einem α,ω-Dihydroxykohlenwasserstoff in einem Molverhältnis von im wesentlichen 1 : 2 erhalten worden ist.

8. Polyacetal-Zusammensetzung nach Anspruch 1, 3, 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid- Elastomere unter Verwendung von Adipinsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Terephthalsäure, Iso- phthalsäure oder eines Gemisches mehrerer dieser Säuren als Dicarbonsäure-Komponente der Polyamid- dicarbonsäure gebildet wurde.

9. Polyacetal-Zusammensetzung nach Anspruch 1, 4, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid- Elastomere unter Verwendung von Trimellithsäure oder Pyromellithsäure als dreiwertige oder vierwertige aromatische Polycarbonsäure-Komponente der Polyamid-imid-dicarbonsäure gebildet wurde.

10. Polyacetal-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1, 3, 4, 5, 6 oder 7, in Form eines gereckten und

orientierten Polyacetal-Materials mit einem Zugmodul von mindestens 10 GPa.

11. Polyacetal-Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das verstreckte und orientierte Polyacetal-Material einen Zugmodul von 20 bis 60 GPa aufweist.

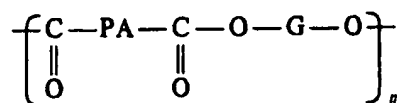
12. Polyacetal-Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das verstreckte und orientierte Polyacetal-Material einen Zugmodul von 30 bis 60 GPa aufweist.

13. Verwendung eines verstreckten und orientierten Polyacetal-Materials nach Anspruch 11 zur Herstellung von Seilen und Kabeln.

14. Verwendung eines verstreckten und orientierten Polyacetal-Materials nach Anspruch 12 als Reifenwulst bzw. Reifenlaufdecke.

15. Verwendung eines verstreckten und orientierten Polyacetal-Materials nach Anspruch 12 als Verstärkungsfasern für Kautschuk- oder Kunststoff-Verbundmaterialien.

16. Transparentes Polyamid-imid-Elastomeres, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel



in der

PA einen Rest bedeutet, der nach Entfernen der Carboxylgruppen aus einer Polyamid-imid-Dicarbonsäure mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 400 bis 3000, die aus Caprolactam sowie einer dreiwertigen oder vierwertigen aromatischen Polycarbonsäure gebildet ist, verbleibt und

G einen Rest darstellt, der nach Entfernen der Hydroxylgruppen aus mindestens einem Glycol, der unter Polyoxyalkylenglycolen und  $\alpha,\omega$ -Dihydroxykohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 500 bis 4000 ausgewählt ist, verbleibt und

wobei das Elastomere eine relative Viskosität von mindestens 1,5 in m-Cresol bei 30°C in einer Polymerkonzentration von 0,5 g/dl zeigt, ein Gewichtsverhältnis der Polyamid-imid-dicarbonsäure-Komponente zu der Glycol-Komponente von 10 : 90 bis 65 : 35 hat und der Trübungswert einer 1 mm dicken Folie aus dem Elastomeren höchstens 75% beträgt.

#### Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf Polyacetal-Zusammensetzungen, die ein Polyamid-Elastomeres enthalten und dadurch verbesserte Schlagfestigkeit besitzen, und auf neue verstreckte und orientierte Materialien auf Basis von Polyacetalen, die hohen Modul zeigen. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf Polyacetal-Zusammensetzungen, aus denen geformte Produkte erhalten werden können, die überlegene Schlagfestigkeit, Wärmebeständigkeit und Steifigkeit besitzen und außerdem gute Gleitfähigkeit und Oberflächenglanz zeigen und die daher als Materialien geeignet sind, die beispielsweise auf dem Gebiet der Elektronik, des Automobilbaus, der Herstellung von automatisierten Büromaschinen und Haushaltsmaschinen verwendet werden. Die Erfindung betrifft außerdem verstreckte und orientierte Polyacetal-Materialien, deren Eigenschaften sich deutlich von denen der üblichen Formmassen auf Polyacetal-Basis unterscheiden, insofern, als die erfindungsgemäßen verstreckten Materialien hohe Festigkeit, wie Zugfestigkeit und Zugmodul in Richtung der molekularen Orientierung sowie hohe Festigkeit wie Knotenfestigkeit, Hakenfestigkeit (hook strength) und Schlagfestigkeit in der Richtung senkrecht zur Orientierungsrichtung (Querrichtung) zeigen und darüber hinaus überlegen im Hinblick auf die Oberflächeneigenschaften, wie Hafteigenschaften, sind. Diese verstreckten, orientierten Materialien auf Polyacetal-Basis sind daher besonders gut geeignet, um gemeinsam mit anderen Materialien Verbundmaterialien bzw. Verbundkörper zur Anwendung auf Gebieten zu bilden, in denen hohe Festigkeit und hoher Modul erforderlich sind.

Polyacetale zeigen bei ihrer Anwendung als Harze für Polyacetale zeigen bei ihrer Anwendung als Harze für technische Zwecke eine gute Abstimmung von mechanischen Eigenschaften mit elektrischen Eigenschaften und wurden bereits auf verschiedenen Gebieten eingesetzt. Sie haben jedoch den Nachteil einer unzureichenden Schlagfestigkeit.

Es wurden daher bis heute ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt, mit dem Ziel, die unzureichende Schlagfestigkeit von Polyacetalen zu beheben und man hat bereits verschiedene Gemische von Polyacetalen mit Polyurethan-Elastomeren vorgeschlagen. Zu diesen vorgeschlagenen Gemischen gehören beispielsweise eine glanzfreie Polyacetal-Zusammensetzung (japanische Patentanmeldung Kokai (JP-OS) 59-145243), die überlegen im Hinblick auf die Schlagfestigkeit ist und die durch Zumischen von 5 bis 60 Gew.-Teilen eines aliphatischen Polyurethan-Elastomeren mit spezifischen Eigenschaften hergestellt wurde, und eine Polyacetal-Zusammensetzung (japanische Patentanmeldung Kokai (JP-OS) 59-155453), die im Hinblick auf die Schlagfestigkeit verbessert worden ist, indem 15 bis 40 Gew.-% eines Polyurethan-Elastomeren in feinteiliger Form einer Teilchengröße von 0,01 bis 0,9  $\mu\text{m}$  in Polyacetal dispergiert wurden.

Obwohl auf diese Weise die Schlagfestigkeit in hohem Ausmaß verbessert worden ist, besitzen jedoch diese Polyacetal-Zusammensetzungen verminderten Biegemodul und sind daher im Hinblick auf die Steifigkeit, die eine der vorteilhaften Eigenschaften von Polyacetalen darstellt, beeinträchtigt. Außerdem wurde der Versuch gemacht (JP-OS 61-19652), die Schlagfestigkeit innerhalb eines breiten Temperaturbereiches zu verbessern und die Beeinträchtigung des Biegemoduls zu vermeiden, indem 5 bis 50 Gew.-% eines Polyurethan-Elastomeren zugemischt wurden welches ein Copolymeres aus 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat), Polyoxytetramethylenglycol und einem niedermolekularen geradkettigen Diol darstellt. Jedoch ist auch in diesem Fall die Verschlechterung

rung des Biegemoduls bzw. der Steifigkeit unvermeidbar.

Andererseits sind Polyacetal-Zusammensetzungen bekannt, die durch Zumischen von anderen Materialien außer den Polyurethan-Elastomeren gebildet wurden. Ein Beispiel für diese Zusammensetzungen ist ein Gemisch mit einem aliphatischen Polyether (japanische Patentveröffentlichung Nr. 50-33095), ein weiteres Beispiel für solche Zusammensetzungen ist ein Gemisch mit einem Copolyester (japanische Patentveröffentlichung 60-19331) und weitere Beispiele für diese Zusammensetzungen sind Gemische mit Polyamid-Elastomeren (JP-OS 59-191752 und JP-OS 61-183345). Keine dieser Zusammensetzungen ist jedoch sowohl im Hinblick auf die Schlagfestigkeit, als auch den Biegemodul in zufriedenstellender Weise verbessert.

10 In der vorstehend genannten JP-OS 59-191752 wird vorgeschlagen, ein handelsübliches Nylon-12-Elastomeres mit einem Polyacetal zu vermischen, um diesem antistatische Eigenschaften zu verleihen. Versuche der Anmelderin mit dieser Zusammensetzung haben jedoch gezeigt, daß diese im Hinblick auf die Schlagfestigkeit praktisch nicht verbessert ist. Außerdem werden durch diese Zumischung auch die antistatischen Eigenschaften nur ungenügend erhöht.

Wie vorstehend erläutert wurde, konnte bisher noch keine Polyacetal-Zusammensetzung zur Verfügung gestellt werden, die sowohl im Hinblick auf die Schlagfestigkeit, als auch auf die Steifigkeit überlegen ist. Es besteht daher ein starkes Bedürfnis nach der Entwicklung einer solchen Polyacetal-Zusammensetzung.

In jüngerer Zeit wurden Polyacetale auch zu dem Zweck untersucht, um sie speziell als Ausgangsmaterialien für Verbundmaterialien zur Anwendung auf Gebieten einzusetzen, auf denen Materialien hoher Festigkeit und mit hohem Modul erforderlich sind.

20 Als Beispiel für eine Methode zur Herstellung von Polyacetal-Gegenständen mit hohem Modul ist bisher ein Verfahren bekannt, bei dem ein Polyacetal an der Luft erhitzt und verstreckt wird (JP-OS 50-77479). Nach diesem Verfahren kann ein hoher Zugmodul von 49 GPa erreicht werden, jedoch bilden sich während des Verstreckens Hohlräume in dem Polyacetal und es findet Fibrillieren des Polyacetals statt. Diese Methode zieht demnach den Nachteil, daß, während der Modul erhöht wird, die scheinbare Dichte und die Festigkeit unvermeidbar vermindert werden. Ein Versuch der Anmelderin zur Nacharbeitung dieser Methode hat beispielsweise  
25 bestätigt, daß bei einer Erhöhung des Zugmoduls von Polyacetal bis zu einem Wert von 42 GPa durch Verstrecken dessen scheinbare Dichte von einem Wert von  $1,42 \text{ g/cm}^3$  vor dem Verstrecken auf  $1,15 \text{ g/cm}^3$  nach dem Verstrecken abfällt und die Zugfestigkeit auf 1,1 GPa vermindert wird und daß das Verstrecken nicht nur zu einer solchen Verminderung der mechanischen Festigkeit in Verstreckungsrichtung, sondern auch zu einer  
30 Verminderung der mechanischen Festigkeit in Querrichtung führt, d. h., daß beim Verstrecken die Tendenz besteht, daß ein Verziehen, Aufrauen, Spalten und Reißen stattfindet.

besteht, daß ein Verziehen, Aufrauen, Spalten und Reißen stattfindet.

Um verstreckte und orientierte Polyacetal-Materialien herzustellen, die überlegene mechanische Festigkeit nicht nur in Verstreckungsrichtung, sondern auch in Querrichtung besitzen, wurde von den Erfindern dieser Anmeldung bereits festgestellt, daß außerordentliche Verbesserungen erzielt werden können, wenn eine Polyacetal unter Erwärmung und Druck mit Hilfe einer speziellen Vorrichtung bzw. Methode verstreckt wird (japanische Patentanmeldungen (OS-en) 60-183121 und 60-183122). Übliche Polyacetale sind jedoch ihrer Art nach vor dem Verstrecken chemisch inaktiv und nach dem Verstrecken stärker inaktiv und aus diesem Grund hat das vorstehend beschriebene verstreckte Material den Nachteil, daß es sich schwierig zu Verbundmaterialien verarbeiten läßt.

Man hat auch bereits versucht, andere Verbindungen zu Polyacetalen zuzusetzen, um die Polyacetale zu modifizieren. Als Beispiel dafür ist zu erwarten, daß eine Polyacetal-Zusammensetzung, die ein Polyurethan-Elastomeres enthält, nicht nur verbesserte Schlagfestigkeit zeigt, sondern auch im Hinblick auf die Oberflächenaktivität verbessert ist, weil das Polyurethan-Elastomere polar ist. Die Erfinder dieser Anmeldung haben daher versucht, eine solche Polyacetal-Zusammensetzung zu verstrecken, jedoch hat sich gezeigt, daß der Zugmodul und die Zugfestigkeit des verstreckten Polyacetals etwa 10 GPa bzw. etwa 0,7 GPa betragen und somit für die praktische Anwendung unbefriedigend waren, wenn auch eine Erhöhung der Oberflächenaktivität beobachtet wurde. Eine weitere bekannte Zusammensetzung aus Polyacetal und einer anderen Verbindung ist ein Gemisch aus Polyacetal mit einem Polyamid-Elastomeren, welches aus Nylon-12-Segmenten und Polytetramethylenoxid-Segmenten besteht (vorstehend genannte JP-OS 59-191752 sowie JP-OS 61-183345), es wurde jedoch nicht versucht, diese Zusammensetzung zu verstrecken. Wie außerdem aus dem vorstehend beschriebenen Verstreckungsversuch ersichtlich ist, kann leicht abgeschätzt werden, daß zwar Elastomere enthaltende Polyacetale, sowohl in unverstreckter, als auch verstreckter Form, mit sogenannter Kautschukelastizität (Viskosität) ausgestattet sind, anders ausgedrückt, daß sie mit Schlagfestigkeit und Flexibilität, die Eigenschaften von Elastomeren sind, versehen werden, daß jedoch die sogenannte Kristallinität (Steifigkeit), anders ausgedrückt, die Steifheit und Festigkeit dieser Polyacetal-Zusammensetzung im Gegenteil verschlechtert werden.

55 und Festigkeit dieser Polyacetal-Zusammensetzungen im Gegenteil verschlechtert werden.  
Außer den vorstehend beschriebenen Zusammensetzungen sind zwar zahlreiche andere Polyacetal-Zusammensetzungen mit verbesserter Kautschukelastizität und verbesserten hydrophilen Eigenschaften bekannt, die erhalten werden, indem verschiedene Zusätze eingemischt werden, diese Zusätze sind jedoch Verunreinigungen und können infolgedessen zum Brechen oder Reißen der Zusammensetzungen während des Verstreckens  
60 führen, so daß kein hoher Modul bzw. keine hohe Festigkeit zu erwarten sind.

Wie vorstehend angegeben wurde, hat man in jüngerer Zeit versucht, verstreckte Polyacetale auf Gebieten anzuwenden, auf denen Materialien mit hohem Modul oder hoher Festigkeit erforderlich sind. In Abhängigkeit von ihrem Anwendungszweck ist es möglich, verstreckte Polyacetale in Verbundmaterialien einzusetzen. Es besteht daher ein Bedürfnis nach verstreckten Polyacetal-Materialien mit hohem Modul, hoher Festigkeit und guter Oberflächenaktivität, bisher ist es jedoch nicht gelungen, irgendein solches Material aufzufinden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, in Erfüllung der vorstehend erläuterten Erfordernisse, eine Polyacetal-Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die gute Schlagfestigkeit aufweist, ohne daß irgendeine andere der Polyacetalen eigenen guten Eigenschaften, wie ausgezeichnete Formbarkeit, mechanische Festigkeit,

Steifigkeit, Wärmebeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit, speziell Steifigkeit, oder die Ausgewogenheit dieser Eigenschaften beeinträchtigt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es außerdem, verstreckte und orientierte Materialien auf Basis von Polyacetalen zur Verfügung zu stellen, die hohe Festigkeit, wie Zugfestigkeit und Zugmodul in Richtung der molekularen Orientierung sowie hohe Festigkeit, wie Knotenfestigkeit, Hakenfestigkeit (hook strength) und Schlagfestigkeit in der Richtung senkrecht zur Orientierungsrichtung (Querrichtung) aufweisen und die außerdem im Hinblick auf ihre Oberflächenaktivität, wie Hafteigenschaften, überlegen sind.

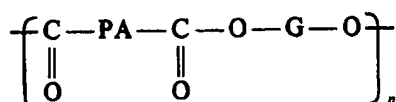
Durch intensive Untersuchungen im Hinblick auf die vorstehende Aufgabenstellung wurde erfindungsgemäß gefunden, daß diese Aufgaben gelöst werden können, indem ein Elastomeres mit spezifischer Struktur in einem definierten Mengenverhältnis mit einem Polyacetal vermischt wird. Die Erfindung beruht auf diesen Feststellungen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf

(1) eine Polyacetal-Zusammensetzung, die umfaßt

(A) 70 bis 97 Gew.-% eines Polyacetals und

(B) 30 bis 3 Gew.-% eines transparenten Polyamid-Elastomeren, dargestellt durch die allgemeine Formel



in der

PA einen Rest bedeutet, der durch Entfernen der Carboxylgruppen aus

(i) einer Polyamid-dicarbonsäure mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 400 bis 3000, die aus Caprolactam und einer C<sub>4</sub>—C<sub>40</sub>-Dicarbonsäure gebildet ist, oder

(ii) aus einer Polyamid-imid-dicarbonsäure mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 400 bis 3000, die aus Caprolactam und einer zur Bildung mindestens eines Imidrings befähigten dreiwertigen oder vierwertigen aromatischen Polycarbonsäure gebildet ist, erhältlich ist, und

G einen Rest bedeutet, der nach Entfernen der Hydroxylgruppen aus mindestens einem Glycol erhältlich ist, der unter (i) Polyoxyalkylenglycolen, (ii) α,ω-Dihydroxykohlenwasserstoffen und (iii) Polyester-glycolen mit einer Hydroxylgruppen an jedem Molekülende, die durch Umsetzen eines der vorstehenden beiden Glycole mit einer C<sub>4</sub>—C<sub>40</sub>-Dicarbonsäure erhältlich sind, ausgewählt ist, wobei jedes der Glycole ein Molekulargewichts-Zahlenmittel von 500 bis 8000 hat,

wobei das Polyamid-Elastomere eine relative Viskosität von mindestens 1,5 in m-Cresol bei 30° C bei einer Polymerkonzentration von 0,5 g/dl besitzt und eine 1 mm dicke Folie aus dem Polyamid-Elastomeren einen Trübungswert von nicht mehr als 75% hat.

Die Erfindung betrifft außerdem ein verstrecktes und orientiertes Material auf Basis von Polyacetal, das einen Zugmodul von mindestens 10 GPa aufweist und aus dieser Polyacetal-Zusammensetzung gebildet ist.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß Polyacetale im Hinblick auf die Schlagfestigkeit verbessert werden können und trotzdem ihre Steifigkeit beibehalten, indem sie mit bestimmten Mengen eines Polyamid-Elastomeren vermischt werden, welches eine spezifische Struktur aufweist, in der die harten Segmente aus Polycapronamid-Resten oder Polycapronamid-imid-Resten bestehen und weiche Segmente aus Polyoxyalkylenglycol-Resten, α,ω-Dihydroxykohlenwasserstoff-Resten oder Resten eines Polyester-glycols bestehen, das durch Umsetzen eines der vorstehend genannten beiden Glycole mit einer Dicarbonsäure gebildet wird, und daß ein verstrecktes Material mit einem Zugmodul von mindestens 10 GPa durch Verstrecken einer solchen Polyacetal-Zusammensetzung erhalten werden kann. Es wurde außerdem gefunden, daß ein Gemisch eines Polyacetals mit dem Polyamid-Elastomeren, welches aus Polyethylenglycol gebildete weiche Segmente enthält, überlegene antistatische Eigenschaften zeigt.

Nachstehend wird die beigelegte Zeichnung kurz erläutert. Diese Zeichnung ist eine schematische Ansicht eines Beispiels für eine Vorrichtung zur Herstellung des verstreckten und orientierten Materials auf Polyacetal-Basis gemäß der Erfindung. Die Bezugsziffern in der Zeichnung haben folgende Bedeutung: A : Langgestrecktes Ausgangsmaterial; B : Reckvorrichtung; C : Druckfluid; 1: Abwickelwalze; 2, 2': Zuführungswalzen; 3, 4, 5, 6: Dichtungen; 7: Wärmeisolierung; 8: Pumpe; 9: Heizvorrichtung; 10: Regelventil; 11, 11': Zugwalzen; 12: Aufwickelanrichtung.

Die Erfindung wird nachstehend anhand bevorzugter Ausführungsformen eingehender beschrieben.

Als Komponente (A) der Zusammensetzung und der verstreckten Materialien gemäß der Erfindung wird ein Acetal-Homopolymeres oder -Copolymeres eingesetzt. Das Molekulargewichts-Zahlenmittel des zu verwendenden Acetal-Homopolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 15 000 bis 200 000 (MI 0,1—50), vorzugsweise im Bereich von 25 000 bis 100 000 (MI 0,5—30). Das verwendete Acetal-Copolymere ist ein Polyoxy-methylen-Copolymeres mit mindestens einem Ether- oder Polyether-Segment in der Molekülkette. Das Molekulargewichts-Zahlenmittel des gewöhnlich verwendeten Acetal-Copolymeren liegt wünschenswerterweise im Bereich von 10 000 bis 200 000 (MI 0,1—50), vorzugsweise von 20 000 bis 100 000 (MI 0,5—30). Das verwendete Acetal-Copolymere unterliegt zwar keiner speziellen Beschränkung, solange es die vorstehende Bedingung erfüllt, es wird jedoch bevorzugt, ein Copolymeres zu verwenden, das 90 bis 99,6 Mol.-%, insbesondere 95 bis 99,6 Mol.-%, Oxy-methyleinheiten und 10 bis 0,4 Mol.-%, insbesondere 5 bis 0,4 Mol.-%, Ethersegmente enthält, die jeweils

mindestens zwei Kohlenstoffatomen aufweisen und in der Molekülkette des Copolymeren willkürlich verteilt sind. Wenn der Gehalt an Oxymethyleneinheiten weniger als 90 Mol.-% beträgt, sind der Modul und die Festigkeit des Copolymeren zu niedrig, um eine Zusammensetzung, in der gute Steifigkeit und Schlagfestigkeit in Kombination vorhanden sind, und um das verstreckte und orientierte Material mit hohem Modul gemäß der Erfindung herzustellen. Wenn der Gehalt an Oxymethyleneinheiten nahe bei 100 Mol.-% liegt, ist der Modul des Copolymeren praktisch gleich dem des Homopolymeren.

Das als Komponente (B) gemäß der Erfindung vorliegende Polyamid-Elastomere ist ein transparentes zähes homogenes Blockcopolymeres, welches Reste von Polycapronamid oder von Polycapronamid-imid als harte Segmente und Reste von Polyoxyalkylenglycol, eines  $\alpha,\omega$ -Dihydroxykohlenwasserstoffes oder eines Polyester-glycols mit einer Hydroxygruppe an jedem Molekülende als weiche Segmente enthält, welches eine relative Viskosität von mindestens 1,5 in m-Cresol (0,5 g/dl) bei 30° C zeigt und welches in Form einer 1 mm dicken Folie einen Trübungswert von nicht mehr als 75% besitzt.

Wenn die relative Viskosität dieses Elastomeren weniger als 1,5 beträgt, ist das Elastomere spröde und zeigt, wenn es einem Polyacetal einverleibt wird, nicht in genügendem Ausmaß die Wirkung der Verbesserung der Schlagfestigkeit, sondern führt vielmehr zu einer Verminderung der Festigkeit. Das Molekulargewichts-Zahlenmittel der harten Segmente des Elastomeren liegt wünschenswerterweise im Bereich von etwa 400 bis etwa 3000, weil dann, wenn dieses Molekulargewicht zu niedrig ist, diese Elastomeren im Hinblick auf die Festigkeit schlechter sind und wenn dagegen dieses Molekulargewicht übermäßig hoch ist, diese Elastomeren nur schwierig mit Polyacetalen verknetet werden können. Der Gehalt der harten Segmente in dem Elastomeren liegt wünschenswerterweise im Bereich von 10 bis 65 Gew.-%. Wenn dieser Gehalt höher als 65 Gew.-% ist, ist die Verträglichkeit eines solchen Elastomeren mit Polyacetalen niedrig und wenn der Gehalt weniger als 10 Gew.-% beträgt, ist die Kautschukelastizität eines solchen Elastomeren gering. In beiden Fällen ist die Wirksamkeit zur Verbesserung der Schlagfestigkeit unzureichend.

Wenn der Gehalt an harten Segmenten in dem Polyamid-Elastomeren weniger als 10 Gew.-% beträgt, ist die Oberflächenaktivität des geformten verstreckten Materials unzureichend, wenn jedoch dieser Gehalt 65 Gew.-% überschreitet, ist die Verträglichkeit eines solchen Elastomeren mit Polyacetalen niedrig, wie oben erwähnt wurde und es wird demnach schwierig, verstreckte Materialien mit hoher Festigkeit und hohem Modul zu erhalten. Zum Zweck der Verbesserung der Schlagfestigkeit liegt der Gehalt an harten Segmenten vorzugsweise im Bereich von 15 bis 45 Gew.-%. Um verstreckte Materialien mit hoher Festigkeit und hohem Modul herzustellen, liegt der Gehalt an harten Segmenten vorzugsweise im Bereich von 20 bis 50 Gew.-%.

Diese Anteile und die Molekulargewicht-Zahlenmittel von Polyamid-Segmenten werden in Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften des herzustellenden Elastomeren und in Abhängigkeit von dem Molekulargewicht des zu verwendenden Glycols in geeigneter Weise ausgewählt.

Harte Segmente des Polyamid-Elastomeren werden aus Caprolactam und entweder einer  $C_4$ — $C_{20}$ -Dicarbonsäure oder einer dreiwertigen oder vierwertigen aromatischen Polycarbonsäure hergestellt. Diese  $C_4$ — $C_{20}$ -Dicarbonsäuren umfassen aliphatische Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure und Dodecandicarbonsäure, alicyclische Dicarbonsäuren, beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und Decalindicarbonsäure, sowie aromatische Dicarbonsäuren, z. B. Isophthalsäure, Terephthalsäure und Naphthalindicarbonsäure.

Die oben genannte dreiwertige aromatische Carbonsäure ist eine aromatische Tricarbonsäure, in der zwei der Carboxylgruppen in benachbarte Stellungen an den aromatischen Ring gebunden sind. Die erwähnte vierwertige aromatische Carbonsäure ist eine aromatische Tetracarbonsäure, die zwei Paare solcher benachbarter Carboxylgruppen aufweist. Zu Beispielen für diese aromatischen Carbonsäuren gehören 1,2,4-Trimellithsäure, 1,2,5-Naphthalintricarbonsäure, 2,6,7-Naphthalintricarbonsäure, 3,3',4-Diphenyltricarbonsäure, Benzophenon-3,3',4-tricarbonsäure, Diphenylsulfon-3,3',4-tricarbonsäure, Diphenylether-3,3',4-tricarbonsäure, Pyromellithsäure, Diphenyl-2,2',3,3'-tetracarbonsäure, Benzophenon-2,2',3,3'-tetracarbonsäure, Diphenylsulfon-2,2',3,3'-tetracarbonsäure und Diphenylether-2,2',3,3'-tetracarbonsäure.

Die Glycolkomponente (weiche Segmente) des erfindungsgemäß eingesetzten Polyamid-Elastomeren ist ein Gemisch aus zwei oder mehr Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Polyoxytetramethylenglycole, Oxyalkylen-modifizierte Polyoxytetramethylenglycole, Polyoxyethylenglycole,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxykohlenwasserstoffe und Polyester-glycole mit einer Hydroxylgruppe an jedem Ende des Moleküls, die aus den vorstehend genannten Glycolen und  $C_4$ — $C_{40}$ -Dicarbonsäuren gebildet sind.

Die Molekulargewichts-Zahlenmittel dieser Polyoxytetramethylenglycole, Oxyalkylen-modifizierten Polyoxytetramethylenglycole, Polyoxyethylenglycole und  $\alpha,\omega$ -Dihydroxykohlenwasserstoffe liegt wünschenswerterweise im Bereich von 500 bis 4000. Wenn dieses Molekulargewicht weniger als 500 ist, treten Schwierigkeiten auf, die darin bestehen, daß der Schmelzpunkt des gebildeten Elastomeren unerwünscht niedrig ist und andere Eigenschaften des Elastomeren unbefriedigend sind, wenn auch diese Schwierigkeiten von der Menge des copolymerisierten Glycols abhängen. Wenn andererseits das genannte Molekulargewicht 4000 überschreitet, besteht die Möglichkeit, daß das gebildete Elastomere bei niedrigen Temperaturen die Kautschukelastizität verliert oder daß seine Wirkung zur Verbesserung der Schlagfestigkeit unzureichend ist.

Zu Beispielen für geeignete  $\alpha,\omega$ -Dihydroxykohlenwasserstoffe zur Ausbildung von weichen Segmenten des Elastomeren gehören Polyolefinglycole und hydriertes Polybutadienglycol, die beispielsweise durch Polymerisation eines Olefins und von Butadien, Hydroxylieren der Molekülenden der gebildeten Polymeren und Hydrieren der Doppelbindung der Polymeren erhalten werden können. Das Molekulargewichts-Zahlenmittel dieser Dihydroxykohlenwasserstoffe liegt vorteilhaft im Bereich von 500 bis 4000. Wenn das Molekulargewichts-Zahlenmittel weniger als 500 beträgt, hat das gebildete Elastomere einen niederen Schmelzpunkt und andere unerwünschte Eigenschaften. Wenn das Molekulargewicht 4000 überschreitet, ist die Zahl der reaktiven Zentren zu klein, um die Copolymerisation glatt durchführen zu können und das gebildete Elastomere hat bei seiner Verwendung



nicht in ausreichendem Maß die Wirkung einer Verbesserung von Polyacetalen.

Wenn hochmolekulare weiche Glycolsegmente aus einem Polyoxytetramethylenglycol mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von mehr als 4000 ausgebildet werden, neigt das gebildete Elastomere dazu, verschlechterte Niedertemperatureigenschaften auszubilden und hat niedere Kautschukelastizität. Es ist daher ungeeignet, um die Schlagfestigkeit von Polyacetalen zu verbessern.

Speziell dann, wenn alle der weichen Segmente aus Polyoxytetramethylenglycol gebildet sind, ist es wünschenswert, daß dessen Molekulargewichts-Zahlenmittel im Bereich von 500 bis 3000 liegt, um dem gebildeten Elastomeren gute Tieftemperatureigenschaften zu verleihen. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des angestrebten Elastomeren liegen bevorzugte Molekulargewichts-Zahlenmittel für das Polyoxytetramethylenglycol im Bereich von 800 bis 3000 im Hinblick auf die Festigkeit und die Tieftemperatureigenschaften des gebildeten Elastomeren. Im Hinblick auf die Tieftemperatureigenschaften des Elastomeren werden als Polyoxytetramethylenglycole, deren Molekulargewichts-Zahlenmittel im Bereich von 1500 bis 3000 liegen, besonders die bevorzugt, die eine scharfe Molekulargewichtsverteilungs-Kurve von bis 1,6, angegeben als  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n$  zeigen, wobei  $\overline{M}_n$  das Molekulargewichts-Zahlenmittel und  $\overline{M}_{vis}$  das Molekulargewichts-Viskositätsmittel ist, welches durch die Gleichung

$$\overline{M}_{vis} = \text{anti log } (0,493 \log \eta + 3,0646)$$

definiert ist (in der  $\eta$  die in  $10^{-1}$  Pa·s (Poise) bei 40°C angegebene Schmelzviskosität bedeutet).

Gemäß der Erfindung kann ein Oxyalkylen-modifiziertes Polyoxytetramethylenglycol anstelle des vorstehend angegebenen Polyoxytetramethylenglycols eingesetzt werden. Dieses modifizierte Polyoxytetramethylenglycol ist beispielsweise ein Produkt, das durch teilweisen Ersatz der  $-(CH_2)_4-O$ -Einheiten des normalen Polyoxytetramethylenglycols durch  $-R-O$ -Einheiten gebildet ist. Dabei bedeutet R eine Alkylengruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Zu bevorzugten Beispielen für R gehören die Ethylen-, 1,2-Propylen-, 1,3-Propylen-, 2-Methyl-1,3-propylen-, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen-, Pentamethylen- und Hexamethylen-Gruppe. Der Modifizierungsgrad unterliegt keiner besonderen Beschränkung, im allgemeinen liegt er jedoch im Bereich von 3 bis 50 Gew.-%. Dieser Modifizierungsgrad und die Art der Alkylengruppe R werden so gewählt, daß die Tieftemperatureigenschaften des gebildeten Elastomeren und dessen Verträglichkeit mit dem einzusetzenden Polyacetal in geeigneter Weise berücksichtigt werden.

Das Oxyalkylen-modifizierte Polyoxytetramethylenglycol kann beispielsweise durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit einem Diol in Gegenwart eines Heteropolysäure-Katalysators durch Copolymerisation von Butandiol mit entweder einem Diol oder einem cyclischen Ether, der ein Diol-Kondensationsprodukt darstellt, erhalten werden.

Das zu verwendende Polyoxyethylenglycol hat ein Molekulargewichts-Zahlenmittel von 400 bis 4000. Wenn dieses Molekulargewichts-Zahlenmittel weniger als 400 beträgt, zeigt das gebildete Elastomere kaum Kautschukelastizität. Überschreitet dieses Molekulargewicht 4000, so ist die Anzahl der reaktiven Zentren zu klein, um ein Polyamid-Elastomeres herzustellen, welches eine ausreichende Verbesserungswirkung auf Polyacetale ausübt. Speziell dann, wenn Polyoxyethylenglycol allein für die weichen Segmente verwendet wird, liegt dessen Molekulargewichts-Zahlenmittel vorzugsweise im Bereich von 400 bis 2500, da Polyoxyethylenglycol ähnlich wie Polyoxytetramethylenglycol leicht gefriert, wenn das Molekulargewicht erhöht wird.

Polyacetale als solche zeigen eine Tendenz, sich elektrisch aufzuladen und können einer unerwünschten elektrischen Aufladung unterliegen, wenn sie als Teile für elektronische Vorrichtungen angewendet werden.

In der bereits erwähnten JP-OS 59-191752 wird angegeben, daß das Zumischen eines Polyamid-Elastomeren zu einem Polyacetal eine antistatische Wirkung verursacht. Die Beispiele dieser Patentanmeldung geben ein Polyamid-Elastomeres an, das aus Nylon-12 als harte Segmente und Polyoxytetramethylenglycol als weiche Segmente aufgebaut ist, die Verbesserungswirkung dieses Elastomeren ist jedoch unzureichend. Das Polyamid-Elastomere gemäß der Erfindung, das aus harten Segmenten aus Polycapronamid oder Polycapronamid-imid und weichen Segmenten aus Polyoxyethylenglycol gebildet ist, zeigt dagegen eine außerordentlich hohe antistatische Wirkung und kann daher als Mischungsbestandteil eingesetzt werden, der zu Polyacetal-Zusammensetzungen mit verbesserter Schlagfestigkeit und mit überlegenen antistatischen Eigenschaften führt.

Das zur Ausbildung der weichen Segmente des Elastomeren verwendete Polyesterglycol muß ein Molekulargewichts-Zahlenmittel von 500 bis 8000 haben. Dieses Polyesterglycol ist aus (i) mindestens einem Glycol mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 200 bis 4000, das unter Polyoxytetramethylenglycol, Oxyalkylen-modifiziertem Polyoxytetramethylenglycol, Polyoxyethylenglycolen und  $\alpha,\omega$ -Dihydroxykohlenwasserstoffen gewählt ist, und (ii) einer  $C_4-C_{40}$ -Dicarbonsäure gebildet. Wenn das Molekulargewichts-Zahlenmittel des Polyesterglycols weniger als 500 beträgt, hat das gebildete Elastomere einen niederen Schmelzpunkt und andere verschlechterte Eigenschaften. Wenn dieses Molekulargewicht 8000 überschreitet, ist das gebildete Elastomere verschlechtert im Hinblick auf die Tieftemperatureigenschaften und zeigt kaum Kautschukelastizität und ist daher ungeeignet, um die Wirkung einer Verbesserung der Schlagfestigkeit von Polyacetalen hervorzurufen.

Zu geeigneten  $C_4-C_{40}$ -Dicarbonsäuren zur Herstellung des Polyesterglycols gehören aliphatische Dicarbonsäuren mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen, alicyclische Dicarbonsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen. Zu geeigneten aliphatischen Dicarbonsäuren gehören z. B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Dodecandicarbonsäure, sowie Dimersäuren (Römpf, Chemielexikon, 8. Aufl., S. 964), zu geeigneten alicyclischen Dicarbonsäuren gehören z. B. Cyclohexandicarbonsäure, Decalindicarbonsäure, zu geeigneten aromatischen Dicarbonsäuren gehören beispielsweise Isophthalsäure, Terephthalsäure und Naphthalindicarbonsäure.

Das für die Zwecke der Erfindung eingesetzte Polyamid-Elastomere oder Polyamid-imid-Elastomere muß durchsichtig bzw. frei von Trübungen in einem solchen Ausmaß sein, daß eine 1 mm dicke Folie aus dem



Elastomeren einen Trübungswert von nicht mehr als 75% zeigt. Diese Durchsichtigkeit ist ein Index für die Gleichförmigkeit der Polymerisation, die zur Herstellung des Polyamid- oder des Polyamid-imid-Elastomeren durchgeführt wurde. Wenn der Trübungswert 75% überschreitet, bedeutet dies, daß eine Trübung aufgetreten ist, was anzeigt, daß der Gehalt des Polyamids oder Polyamid-imids nicht gleichmäßig in dem gesamten Elastomeren ist, sondern örtlichen Schwankungen unterliegt. Ein solches Elastomeres ist unerwünscht, weil es schlechte Verträglichkeit mit Polyacetalen zeigt und weil seine Zumischung zu Polyacetalen diese kaum verbessert. Wenn das vorstehende Glycol, d. h. Polyoxytetramethylenglycol, für sich angewendet wird, kann die gleichförmige Zusammensetzung des Elastomeren noch genauer aufgrund des Polyamid-Verteilungsverhältnisses, das nachstehend definiert wird, betrachtet werden. Die Verwendung eines Polyamid-Elastomeren mit einem Polyamid-Verteilungsverhältnis von 0,7 bis 1,3 führt zu einer Polyacetal-Zusammensetzung mit verbesserter Schlagfestigkeit und zu einem verstreckten und orientierten Material mit überragender Festigkeit und Modul.

Der hier verwendete Ausdruck "Polyamid-Verteilungsverhältnis" hat folgende Bedeutung. Eine Probe des Elastomeren wird mit mindestens einem Lösungsmittel, das unter Methanol, Ethanol, Hexafluorisopropanol, Chloroform und Ameisensäure ausgewählt wird, so vermischt, daß etwa 40 bis 60% der Probe gelöst werden, und der gelöste Anteil und der ungelöste Anteil werden voneinander getrennt. Beide Anteile werden durch  $H^1$ -NMR-Spektroskopie in einem Lösungsmittelgemisch aus Phenol und Deuteriochloroform analysiert und der Polyamidgehalt (Gew.-%) in dem gelösten Anteil und in dem ungelösten Anteil wird aus dem Verhältnis der Absorption bei 3,3 bis 3,4 ppm aufgrund der den Sauerstoffatomen in dem Polyoxytetramethylenglycol benachbarten Methylengruppen zu der Absorption bei 2,0 bis 2,1 aufgrund der den Carbonylgruppen im Polycapronamid benachbarten Methylengruppen bestimmt. Auf diese Weise wird das Polyamid-Verteilungsverhältnis durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\text{Polyamid-Verteilungsverhältnis} = \frac{\text{Polyamidgehalt im gelösten Anteil}}{\text{Polyamidgehalt im ungelösten Anteil}}$$

Dieses Verteilungsverhältnis kann auch aus den Infrarot-Absorptionsspektren bestimmt werden. Dabei werden die voneinander getrennten Anteile des Elastomeren jeweils in Hexafluorisopropanol in einer Konzentration von 3 bis 10 Gew.-% gelöst und jede Lösung wird auf eine KBr-Platte unter Bildung eines Films gegossen. Im Infrarot-Absorptionsspektrum wird für jeden Film das Intensitätsverhältnis der zweiten Absorption der Amidgruppen bei 1540 bis 1550  $\text{cm}^{-1}$  zu der Absorption der Etherbindung bei 1110 bis 1115  $\text{cm}^{-1}$  bestimmt. Daraus wird der Polyamidgehalt in jedem Anteil mit Hilfe einer vorher ausgearbeiteten Eichkurve bestimmt. Das aus den Infrarot-Absorptionsspektren bestimmte Polyamid-Verteilungsverhältnis ist in guter Übereinstimmung mit dem aus dem NMR-Spektrum bestimmten Wert. Die Infrarot-Absorptionsmethode ist daher günstig, wenn eine Eichkurve ausgebildet werden kann.

Wenn dieses Verteilungsverhältnis weniger als 0,7 beträgt oder 1,3 überschreitet, hat das Elastomere niedere Zugfestigkeit oder ungleichförmige Zusammensetzung, was durch eine geringe Durchsichtigkeit zum Ausdruck kommt. Wenn solche Elastomere angewendet werden, wird die Wirkung einer Verbesserung der Schlagfestigkeit des Polyacetals nicht ausreichend erzielt.

Wie vorstehend angegeben, ist das Polyamid-Verteilungsverhältnis ein Index für die Gleichförmigkeit der Zusammensetzung. Wenn auch sowohl das Polycapronamid-Segment, als auch das Polyoxytetramethylenglycol-Teil des gelösten Anteils 1 betragen, wenn das Elastomere durch vollständig gleichförmige Polymerisation hergestellt worden ist. Selbst wenn jedoch die Polymerisation gleichförmig vorgenommen ist, treten bei der tatsächlichen Polymerisation verständlicherweise gewisse Schwankungen in der Zusammensetzung auf. Ein Polyamid-Elastomeres mit einem Polyamid-Verteilungsverhältnis im Bereich von 0,7 bis 1,3 zeigt somit geeignete physikalische Eigenschaften, wie Flexibilität, Zähigkeit und Transparenz.

Das Lösungsmittelsystem zur Messung des Polyamid-Verteilungsverhältnisses wird in Abhängigkeit von dem Gehalt und dem durchschnittlichen Molekulargewicht der harten Polycapronamid-Segmente in geeigneter Weise ausgewählt, da die Löslichkeit in Abhängigkeit von dem Polycapronamid-Gehalt variiert und bei einer Verminderung des Molekulargewichts ansteigt und umgekehrt. Im allgemeinen ist es wünschenswert, ein Ethanol-Chloroform-Lösungsmittelgemisch anzuwenden, wenn das Molekulargewichts-Zahlenmittel des Polycapronamids im Bereich von 400 bis 700 liegt, ein Methanol-Chloroform-Lösungsmittelgemisch anzuwenden, wenn dieses Molekulargewicht 700 bis 1400 beträgt und ein Methanol-Hexafluorisopropanol-Lösungsmittelgemisch einzusetzen, wenn dieses Molekulargewicht im Bereich von 1400 bis 3000 liegt, bzw. ein Ameisensäure-Methanol-Lösungsmittelgemisch zu verwenden, wenn dieses Molekulargewicht im Bereich von 900 bis 3000 liegt. Wenn das Molekulargewichts-Zahlenmittel des Polycapronamids in der Nähe einer Grenze liegt, bei der ein Lösungsmittelsystem durch ein anderes Lösungsmittelsystem ersetzt wird, kann jedes der beiden Lösungsmittelsysteme angewendet werden. Der Anteil jeder Komponente im Mischlösungsmittel kann beliebig gewählt werden.

Zur Herstellung des Polyamid-Elastomeren wurden bereits zahlreiche Methoden angegeben, zu denen beispielsweise eine Methode gehört, welche die Kondensation unter Wasseraustritt eines Polyamids, das eine Carboxylgruppe an jedem Ende des Moleküls aufweist, mit einem Polyoxyalkylenglycol in Gegenwart eines Katalysators umfaßt (japanische Patentveröffentlichungen 56-45 419 und 58-11 459) und eine Methode, gemäß der ein Gemisch entweder einer Aminocarbonsäure oder eines Lactams mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen mit einem Polyoxyalkylenglycol und mit einer Dicarbonsäure in Gegenwart von Wasser polymerisiert wird (japanische Patentveröffentlichung Nr. 57-24 808). Bei der zuletzt genannten Methode findet die Polymerisation des Lactams bevorzugt statt, während die Veresterung kaum eintritt und das Polymerisationssystem besteht

sonit überwiegend aus einem Gemisch aus einem Polyamid mit Carboxyl-Endgruppen und einem Polyoxyalkylenglycol (vgl. "Angewandte Makromolekulare Chemie", Bd. 74, S. 49 (1978)). Danach werden beide Reaktanten unter Wasseraustritt kondensiert.

Ein weiteres Beispiel für die angegebenen Methoden umfaßt das Erhitzen und Schmelzen eines Gemisches aus  $\epsilon$ -Aminocapronsäure, Polyoxytetramethylenglycol und einer Dicarbonsäure, und Polymerisation des Gemisches (JP-OS 58-21 095). Bei dieser Methode findet die Polymerisation der  $\epsilon$ -Aminocapronsäure rasch unter Bildung einer großen Wassermenge statt und ein Polyamid wird bevorzugt während des Schmelzens und in der Anfangsstufe der Polymerisation gebildet, wonach die Kondensation eines Polycapronamids mit Carboxylendgruppen mit dem Polyoxytetramethylenglycol abläuft, wobei ein Polyetheresteramid gebildet wird.

Gemäß jeder dieser Methoden wird ein vorher gebildetes oder in situ in der Polymerisation gebildetes Polycapronamid mit Carboxylendgruppen mit einem Polyoxyalkylenglycol kondensiert; dabei führt jedoch die sehr schlechte Mischbarkeit beider Reaktanten miteinander zur Abscheidung von groben Teilchen während der Polymerisation unter Ausbildung einer milchig weißen Schmelze und dieser Zustand wird bis zum Endpunkt der Polymerisation aufrechterhalten, so daß kein Polymeres mit hoher Gleichförmigkeit gebildet werden kann. Speziell dann, wenn das Polyoxyalkylenglycol oder der  $\alpha,\omega$ -Dihydroxykohlenwasserstoff ein hohes Molekulargewichts-Zahlenmittel hat, ist diese Tendenz merklich. Wenn beispielsweise bei diesen Methoden ein Polyoxylalkylenglycol mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 800 bis 3000 eingesetzt wird, hat die Schmelze milchig weiße Färbung und das gebildete Elastomere zeigt ein Polyamid-Verteilungsverhältnis von nicht mehr als 0,5 und ist daher opak und hat verschlechterte Festigkeit. Die Anwendung eines solchen Polyamid-Elastomeren führt kaum zu einer Verbesserung der Schlagfestigkeit von Polyacetalen und die gebildete Polyacetal-Zusammensetzung bildet kein verstrecktes und orientiertes Material mit ausreichend hohem Modul. Demnach kann keine der vorstehenden Methoden zur Herstellung von erfindungsgemäß geeigneten Polyamid-Elastomeren angewendet werden.

Geeignete Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Polyamid-Elastomeren dürfen nicht zu einer groben Phasenabscheidung führen und müssen während der Polymerisation die Aufrechterhaltung eines transparenten Schmelzzustandes gewährleisten. Zu einem Beispiel für eine solche Methode gehört die Polymerisation von Caprolactam, einer Dicarbonsäure und eines Polyoxytetramethylenglycols bei einer Temperatur von 150 bis 300°C, vorzugsweise 180 bis 280°C, während der der Wassergehalt in dem Polymerisationssystem innerhalb des Bereiches von 0,1 bis 1 Gew.-% gehalten wird. Anders als bei den vorstehend erwähnten Methoden treten bei diesem Verfahren die Amidbildung und die Veresterung gleichzeitig ein und es wird ein Fortschreiten der Polymerisation ermöglicht, während das Polymerisationssystem im Zustand einer transparenten Schmelze gehalten wird. Nach Beendigung der Polymerisation wird nicht umgesetztes Caprolactam entfernt und erforderlichenfalls eine zusätzliche Nachpolymerisation bei einer Temperatur von 200 bis 300°C, vorzugsweise 230 bis 280°C durchgeführt, wobei ein transparentes Elastomeres mit einem Polyamid-Verteilungsverhältnis von 0,7 bis 1,3 erhalten werden kann. Die genannte Regelung des Wassergehaltes im Polymerisationssystem kann unter einem Inertgasstrom oder unter vermindertem Druck vorgenommen werden.

Eine weitere vorteilhafte Methode umfaßt die Polymerisation von drei Reaktanten: eines Polycapronamids mit einer Carboxylgruppe an jedem Molekülende, von Caprolactam in einer Menge von mindestens dem 0,7-fachen der Menge des Polycapronamids und eines Polyoxytetramethylenglycols bei einer Temperatur von 150 bis 300°C, vorzugsweise 180 bis 200°C, unter Entfernung des gebildeten Wassers. Auch bei diesem Verfahren treten die Amidbildung und die Veresterung gleichzeitig ein und im Verlauf der Polymerisation findet keine Abscheidung einer groben Phase statt und das Polymerisationssystem liegt in Form einer transparenten gleichförmigen Schmelze vor. Nach Beendigung der Polymerisation wird ein transparentes Elastomeres mit einem Polyamid-Verteilungsverhältnis von 0,7 bis 1,3, ähnlich wie bei der vorhergehenden Methode, erhalten, indem das nichtumgesetzte Caprolactam entfernt wird und erforderlichenfalls eine zusätzliche Nachpolymerisation bei 200 bis 300°C, vorzugsweise 230 bis 380°C, vorgenommen wird.

Wenn bei diesem Verfahren das Polyoxytetramethylenglycol durch ein Polyoxyethylenglycol, einen  $\alpha,\omega$ -Dihydroxykohlenwasserstoff, ein Gemisch aus diesen beiden Glycolen oder ein Gemisch aus einem oder beiden dieser Glycole mit dem Polyoxytetramethylenglycol ersetzt wird, ist es ebenfalls möglich, ein homogenes Polyamid-Elastomeres herzustellen, das eine solche Transparenz besitzt, daß der Trübungswert einer 1 mm dicken Folie des Elastomeren nicht mehr als 75% beträgt. Wenn darüber hinaus die Dicarbonsäure bei diesen Verfahren durch eine aromatische Tricarbonsäure oder Tetracarbonsäure ersetzt wird, die mindestens einen Imidring bilden kann, wird in gleicher Weise ein homogenes und transparentes Polyamid-imid-Elastomeres erhalten.

Ein erfindungsgemäß geeignetes Polyamid-Elastomeres mit weichen Segmenten aus Polyesterglycol kann hergestellt werden, indem Caprolactam mit einer Dicarbonsäure und entweder einem Polyoxyalkylenglycol oder einem  $\alpha,\omega$ -Dihydroxykohlenwasserstoff umgesetzt wird, so daß das Mengenverhältnis von Dicarbonsäureresten zu Glycolresten in dem gebildeten Polymeren im wesentlichen bei 1 : 2 liegt, wobei ein Polyamid gebildet wird, welches an jedem Ende des Moleküls einen über eine Esterbindung verknüpften Glycolrest aufweist (dieses Polyamid wird nachstehend als "Triblock" bezeichnet), und indem dieser Triblock mit einer  $C_4$ — $C_{20}$ -Dicarbonsäure kondensiert wird.

Wenn bei der Herstellung des Triblocks Glycol in einem Überschuß zur Reaktion mit der Dicarbonsäure gebracht wird, verbleibt überschüssiges nichtumgesetztes Glycol, welches einen Polyester bildet, der mindestens drei durch Dicarbonsäurereste verbundene Glycolreste aufweist. Dies ist im Hinblick auf die Regelung der Eigenschaften des Elastomeren unerwünscht.

Wenn andererseits ein Überschuß an Dicarbonsäure eingesetzt wird, bilden sich neben dem Triblock Multi-  
blöcke, die fünf oder mehr Blockeinheiten im Molekül enthalten. Auch dies ist im Hinblick auf die Regelung der Eigenschaften des Elastomeren unerwünscht.

Wenn eine Methode zur Herstellung eines Triblocks angewendet wird, bei der ein Glycol mit einer Polyamid-Dicarbonsäure umgesetzt wird, welche vorher durch Umsetzung einer Dicarbonsäure mit Caprolactam hergestellt worden ist, kann kein gleichförmiger Triblock erhalten werden, weil beide Reaktanten schlecht miteinander mischbar sind und bei der Reaktion in gesonderten Phasen vorliegen. Wenn ein solcher Triblock mit einer

5 Dicarbonsäure umgesetzt wird, bildet sich kein transparentes und festes Elastomeres.  
Gemäß der Erfindung ist es daher erforderlich, daß die Veresterung und die Polymerisation mit Caprolactam gleichzeitig zum Ablauf gebracht werden, so daß ein homogener Triblock erhalten wird, um ein transparentes und festes Elastomeres herzustellen, welches äußerst wirksam für eine Verbesserung der Schlagfestigkeit von Polyacetalen ist. Wenn Caprolactam bevorzugt polymerisiert oder wenn die Veresterung bevorzugt stattfindet, tritt während der Polymerisation die Abscheidung einer grob verteilten Phase auf, wodurch nur ungleichförmige

10 Triblocke mit schlechter Durchsichtigkeit gebildet werden.  
Um einen gleichförmigen Triblock herzustellen, ist es empfehlenswert, die vorstehend genannten Bestandteile: Caprolactam, Dicarbonsäure und Glycol, der Kondensation in der Schmelze unter Wasseraustritt im Temperaturbereich von 150 bis 300°C, vorzugsweise 180 bis 280°C, zu unterwerfen. Die Reaktion muß unter Entfernung des gebildeten Wasser aus dem Reaktionssystem durchgeführt werden, um den Wassergehalt im System im

15 Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-% zu halten, so daß die Veresterung gleichzeitig mit der Polymerisation des Caprolactams erfolgt und die Reaktionsgeschwindigkeit jeder dieser Reaktionen kontrolliert wird. Auf diese Weise wird ein transparenter und homogener Triblock erhalten. Wenn der Wassergehalt 1,0 Gew.-% überschreitet, findet die Polymerisation von Caprolactam bevorzugt statt und es tritt die Abscheidung einer grob verteilten Phase ein. Wenn andererseits der Wassergehalt weniger als 0,1 Gew.-% beträgt, findet die Veresterung bevorzugt statt und Caprolactam reagiert kaum, wodurch infolgedessen ein Triblock der gewünschten Zusammensetzung nicht erhalten werden kann. Bevorzugte Wassergehalte innerhalb des vorstehend definierten Bereiches werden außerdem in Abhängigkeit von den Eigenschaften eingestellt, die für den Triblock erwünscht sind.

25 Bei der Herstellung dieses Triblocks ist die Regelung des Wassergehalts im Reaktionssystem wichtig. Falls gewünscht, kann der Wassergehalt im Reaktionssystem im Verlauf der Reaktion vermindert werden. Diese Regelung des Wassergehalts kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen, beispielsweise der Reaktionstemperatur, des eingeleiteten Inertgasstromes, des Ausmaßes der Druckverminderung und der Struktur des Reaktionsgefäßes erreicht werden. Nachdem die Kondensation unter Wasseraustritt in der vorstehend erläuterten Weise vorgenommen worden ist, wird das nichtumgesetzte Caprolactam entfernt und ein Triblock erhalten.

30 Eine bevorzugte Methode zur Entfernung des nichtumgesetzten Caprolactams besteht im Erhitzen des Reaktionsproduktgemisches unter vermindertem Druck, wobei das Caprolactam verdampft wird. Gewünschtenfalls kann der nach dem Entfernen von Caprolactam durch Verdampfen erhaltene Rückstand weiter auf eine Temperatur von 200 bis 300°C, vorzugsweise 230 bis 280°C, erhitzt werden, um einen kleinen Anteil an verbliebenen Carboxylgruppen zu verestern, wodurch ein homogener Triblock erhalten werden kann. Ein großer Anteil an verbleibenden Carboxylgruppen ist unerwünscht, da diese Carboxylgruppen mit dem Triblock reagieren und auf diese Weise Schwankungen der Eigenschaften des Triblockes verursachen. Die Menge an verbleibenden Carboxylgruppen beträgt in wünschenswerter Weise höchstens 10 Äquivalent-%, vorzugsweise höchstens 5 Äquivalent-%, bezogen auf die eingesetzten Carboxylgruppen.

40 Wenn die vorstehend erwähnte aromatische Tricarbonsäure oder aromatische Tetracarbonsäure anstelle der Dicarbonsäure zur Herstellung des Triblockes verwendet wird, kann ein homogenes und transparentes Polyamid-imid-Elastomeres erhalten werden, welches weiche Segmente aus Polyesterglycols enthält.

Bei diesen Verfahren können zur Beschleunigung der Polymerisation Veresterungskatalysatoren eingesetzt werden. Zu bevorzugten Beispielen für solche Katalysatoren gehören Phosphorsäure, Tetraalkyl-orthotitanate,

45 wie Tetrabutyl-orthotitanat, Tetraalkyl-orthozirkonate, wie Tetrabutyl-orthozirkonat, Zinnverbindungen als Katalysatoren, wie Dibutylzinnoxid und Dibutylzinnlaurat, Manganverbindungen als Katalysatoren, wie Manganacetat, und katalytisch wirksame Bleiverbindungen, wie Bleiacetat. Der Katalysator kann in der Anfangsstufe der Polymerisation oder in der Mittelstufe der Polymerisation zugesetzt werden.

Um die Wärmebeständigkeit des erfindungsgemäß verwendeten Polyamid-Elastomeren zu erhöhen, können verschiedene Stabilisatoren, wie Wärmealterungs-Stabilisatoren und Antioxydationsmittel, verwendet werden.

50 Dieses Stabilisatoren können in jeder beliebigen Stufe, d. h. der Anfangsstufe, der Mittelstufe oder der letzten Stufe der Polymerisation oder dann zugesetzt werden, wenn das Elastomere mit den Polyacetalen vermischt wird. Zu geeigneten Wärmestabilisatoren gehören verschiedene sterisch gehinderte Phenole, z. B. N,N'-Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxymethylbenzoesäureamid, 4,4'-Bis-(2,6-di-tert-butylphenol) und 2,2'-Methylen-bis-(4-ethyl-6-tert-butyl-phenol), aromatische Amine, wie N,N'-Bis-( $\beta$ -naphthyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin und Poly-(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin, Kupfersalze, wie Kupferchlorid und Kupferiodid, Schwefelverbindungen, wie Dilaurylthiodipropionat, und Phosphorverbindungen.

Die Mischungsverhältnisse zwischen dem Polyacetal und dem Polyamid-Elastomeren in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung betragen 70 bis 97 Gew.-% Polyacetal zu 30 bis 3 Gew.-% des Polyamid-Elastomeren, bezogen auf das Gesamtgewicht der beiden Komponenten. Wenn der Anteil des Elastomeren weniger als 3 Gew.-% beträgt, tritt der erfindungsgemäß angestrebte Effekt der Verbesserung der Schlagfestigkeit nicht in ausreichendem Maß auf und das verstreckte und orientierte Material hat keine adäquate Oberflächenaktivität. Wenn dieser Anteil 30 Gew.-% überschreitet, wird die Steifheit der Zusammensetzung merklich vermindert.

65 Wenn die Mischungsverhältnisse der Komponenten (A) und (B) innerhalb des vorstehend definierten Bereiches liegen, kann die Zusammensetzung die angestrebte Oberflächenaktivität, einen hohen Modul von mindestens 10 GPa und hohe Festigkeit erreichen, wenn auch der Anteil der Komponente (B) vorzugsweise im Bereich von 30 bis 5 Gew.-% liegt.

Die erfindungsgemäße Polyacetal-Zusammensetzung wird in wünschenswerter Weise durch Schmelzmischen

hergestellt. Das Schmelzmischen kann mit Hilfe bekannter Methoden und Vorrichtungen, beispielsweise unter Anwendung von Banbury-Mischern, Mischwalzen und Einfach-Schnecken- oder Doppel-Schnecken-Extrudern im allgemeinen bei Temperaturen von 150 bis 230°C durchgeführt werden.

Es ist möglich, der Polyacetal-Zusammensetzung gemäß der Erfindung andere Bestandteile einzuverleiben, beispielsweise Pigmente, Farbstoffe, Verstärkungsmittel, Füllmittel, Wärmestabilisatoren, Antioxidationsmittel, Keimbildner, Gleitmittel, Weichmacher, Antistatikmittel, Formtrennmittel sowie andere Polymere, wobei der Zusatz in einer beliebigen Stufe, wie der Mischstufe oder der Verformungsstufe, erfolgt.

Die auf diese Weise erhaltene erfindungsgemäße Polyacetal-Zusammensetzung kann mit Hilfe bekannter Methoden, die normalerweise zum Formen von thermoplastischen Harzen angewendet werden, verformt werden, beispielsweise durch Spritzgießen und durch Extrusionsformung.

Es ist erforderlich, daß das verstreckte und orientierte Material gemäß der Erfindung einen Zugmodul von mindestens 10 GPa hat. Wenn als Komponente (A) ein Acetal-Homopolymeres verwendet wird, zeigt ein verstrecktes und orientiertes Material, welches einen niederen Zugmodul als 10 GPa hat, eine niedrigere Zugfestigkeit als 1,0 GPa, die für die praktische Anwendung zu verschiedenen Anwendungszwecken ungeeignet ist. Das verstreckte und orientierte Material mit einem Zugmodul von 20 bis 60 GPa hat eine Zugfestigkeit im Bereich von 1,1 bis 2,0 GPa, die wünschenswert ist. So hat insbesondere das Material mit einem Zugmodul von 30 bis 60 GPa eine Zugfestigkeit im Bereich von 1,2 bis 2,0 GPa und ist somit bevorzugt. Wenn andererseits ein Polyacetal-Copolymeres als Komponente (A) eingesetzt wird, ist es wünschenswert, daß das verstreckte und orientierte Material einen Zugmodul von mindestens 10 GPa und eine Zugfestigkeit von mindestens 0,7 GPa aufweist.

Das Dichteverhältnis, welches als Verhältnis (%) der scheinbaren Dichte eines Polyacetal-Materials nach dem Verstrecken zu der scheinbaren Dichte vor dem Verstrecken definiert ist, zeigt die Kompaktheit des verstreckten Materials an. Ein höheres Dichteverhältnis ist am wünschenswertesten, weil dann das verstreckte Material kompakter ist und seine Festigkeiten in Querrichtung, wie die Knotenfestigkeit, Hakenfestigkeit (hook strength) und Festigkeit gegen Verziehen (buckling strength) höher sind. Ein niederes Dichteverhältnis ist im Gegenteil weniger erwünscht, weil dann das verstreckte Material einen höheren Anteil an Hohlräumen hat und eine größere Tendenz zum Filbrillieren zeigt. Wenn das Dichteverhältnis extrem niedrig ist, besitzt ein solches verstrecktes Material eine ausgeprägt niedere Festigkeit, unterliegt der Aufrauhung und Verzerrung und hat außerdem schlechte chemische Beständigkeit, Wärmebeständigkeit und Bewitterungsbeständigkeit.

Das Dichteverhältnis des verstreckten Materials gemäß der Erfindung beträgt im allgemeinen mindestens 85%, vorzugsweise mindestens 90% und besonders bevorzugt mindestens 100%. Ein verstrecktes Material mit einem Dichteverhältnis von mindestens 100% ist hochtransparent und hat praktisch keine Strukturdefekte. Ein verstrecktes Material mit einem Zugmodul von 30 bis 55 GPa und einem Dichteverhältnis von mindestens 100% ist besonders bevorzugt, weil es eine nahezu vollständig gestreckte-Ketten-Struktur hoher Ordnung besitzt.

Das erfindungsgemäße verstreckte Material hat außerdem hohe Knotenfestigkeit und Hook-Festigkeit und besitzt überlegene Haftfestigkeit. Seine Hook-Festigkeit liegt im allgemeinen im Bereich 0,4 bis 0,7 GPa und seine Haftfestigkeit gegenüber Kautschuken liegt im allgemeinen im Bereich von 0,3 bis 0,7 kg/mm<sup>2</sup> (3 bis 7 N/mm<sup>2</sup>), d. h. bei mehr als dem Doppelten der Haftfestigkeit von üblichen Polyacetal-Materialien.

Wie vorstehend angegeben, hat das erfindungsgemäße verstreckte Material hohen Zugmodul und hohe Zugfestigkeit und besitzt darüber hinaus hohe Querfestigkeit und speziell weit höhere Oberflächenaktivität als konventionelle Polyacetal-Materialien. Normalerweise trägt in einer verstreckten Harz-Elastomer-Mischung das Elastomere nicht zum Zugmodul oder der Zugfestigkeit bei, sondern der entsprechende Wert jeder Eigenschaft wird vielmehr zumindest im Verhältnis des Anteils des Elastomer-Gehalts vermindert. Im Gegensatz zu diesem zu erwartenden Effekt wird erfindungsgemäß keine wesentliche Verschlechterung der Eigenschaften beobachtet, selbst dann, wenn der Gehalt des erfindungsgemäßen Polyamid-Elastomeren so hohe Werte wie 10 Gew.-% hat. Der Grund dafür ist nicht genau zu erklären. Da das Elastomere als Komponente (B) in Form einer feinen Dispersion in dem Polyacetal vorhanden ist und das verstreckte Material Transparenz zeigt, ist das Elastomere in linearer Form in der Verstreckungseinrichtung orientiert, ohne daß die höhere Ordnung der Orientierung des Polyoxymethylens gestört wird. Darüber hinaus ist die Amidbindung des Elastomeren hochpolar und hydrophil. Diese Eigenschaften kommen nur dann wirksam zum Ausdruck, nachdem das Elastomere in der vorstehend angegebenen Weise zu einer linearen Form orientiert worden ist. Dabei wird dem verstreckten und orientierten Material verständlicherweise eine hohe Fähigkeit, an anderen Materialien zu haften, verliehen.

Es ist günstig, das verstreckte Material gemäß der Erfindung herzustellen, in dem ein nicht-gestrecktes Material, welches überwiegend aus der erfindungsgemäßen Polyacetal-Zusammensetzung besteht, verstreckt wird. Dieses unverstreckte Material wird beispielsweise hergestellt, indem Pellets aus dem Polyamid-Elastomeren mit Pellets aus dem Polyacetal vermischt werden, diese gemischten Pellets mit Hilfe einer Schneckenstrangpresse schmelzextrudiert werden und das Extrudat nach dem Abkühlen aufgewickelt wird. Auf diese Weise kann ein gleichförmig komponentiertes Material mit guter Verstreckbarkeit erhalten werden.

Das erfindungsgemäße verstreckte Material kann jedoch auch mit Hilfe anderer Methoden hergestellt werden, die von dem entgeltlichen Anwendungszweck des Materials abhängen. So kann beispielsweise die vorher von den Erfindern dieser Anmeldung angegebene Methode (JP-OS 60-183122) angewendet werden, welche das Verstrecken eines solchen unverstreckten Materials in der angegebenen Weise bei einem hohen Verstreckungsverhältnis umfaßt, während das Material durch ein unter Druck stehendes fluides Medium geleitet wird, um Druck auf das Material auszuüben, und es auf eine Temperatur erhitzt wird, die seinen Erweichungspunkt nicht überschreitet. Mit Hilfe dieser Methode kann das Verstrecken unter gleichförmigem Druck bei gleichförmiger Temperatur vorgenommen werden und der angewendete Druck ermöglicht die Herstellung eines verstreckten Materials mit kompakter und dichter Struktur, hoher Querfestigkeit sowie hohem Modul und hoher Festigkeit.

Eine Ausführungsform für die Herstellung des verstreckten Materials wird nachstehend unter Bezugnahme

auf die beigelegte Zeichnung beschrieben, welche eine Verstreckungsvorrichtung zeigt, die zur Herstellung des verstreckten Materials eingesetzt wird. Ein langgestrecktes Ausgangsmaterial (A) aus der Polyacetal-Zusammensetzung wird während seines kontinuierlichen Durchlaufs durch ein erhitztes und unter Druck stehendes fluides Medium (C), welches in eine Verstreckungseinrichtung (B) eingefüllt ist, mit Hilfe von rotierenden Zugwalzen 11 und 11' verstreckt, die mit höherer Umfangsgeschwindigkeit rotieren, als die Zuführungswalzen 2, 2', wobei isotroper Druck durch das umgebende fluide Medium auf das Ausgangsmaterial ausgeübt wird. Das verstreckte Produkt wird dann aufgewickelt. Beide Enden der Verstreckungseinrichtung (B) sind mit mehreren Dichtungen 3, 4 und 5, 6 ausgestattet, welche ermöglichen, daß das langgestreckte Ausgangsmaterial und das verstreckte Material glatt durchlaufen, ohne daß ein Abfall des Innendrucks in der Verstreckungseinrichtung (B) erfolgt. Der Druck wird mit Hilfe eines Druckregelventils 10 geregelt.

Dem verstreckten Material gemäß der Erfindung können erwünschte Eigenschaften dadurch verliehen werden, daß geeignete Zusätze oder Füllstoffe, in Abhängigkeit von den Erfordernissen, zugesetzt werden. Zu solchen Zusätzen bzw. Additiven gehören beispielsweise Ultraviolettabsorber, Antioxidationsmittel, Wärmestabilisatoren, flammhemmende Mittel, Öle, Gleitmittel, Weichmacher, Antistatikmittel, Färbemittel und weichmachende Mittel und zu derartigen Füllstoffen gehören beispielsweise Ruß, Whiskers, Kohlenstoffasern, Glasfasern, Aramidfasern, keramische Materialien und Polyvinylidenfluorid.

Die erfindungsgemäße Polyacetal-Zusammensetzung hat überlegene Schlagfestigkeit und hohen Biegemodul und zeigt außerdem hohen Glanz und ist daher befähigt, zu Formkörpern mit gutem Aussehen zu führen. Aufgrund dieser Eigenschaften wird die erfindungsgemäße Polyacetal-Zusammensetzung in vorteilhafter Weise für verschiedene Anwendungszwecke eingesetzt, beispielsweise auf den Gebieten der Elektronik, der elektrischen Maschinen und im Automobilbau, für Maschinen und für automatisierte Büromaschinen.

Das erfindungsgemäße verstreckte Polyacetal-Material hat hohen Zugmodul, hohe Zugfestigkeit und hohe Dichte und ist überlegen im Hinblick auf die Knotenfestigkeit, Hakenfestigkeit (hook strength), Verziehbzw. Verzerrungsbeständigkeit, Biegefestigkeit, Schlagfestigkeit, die Haft- bzw. Klebeeigenschaften sowie die Oberflächenaktivität und ausgezeichnet im Hinblick auf verschiedene andere Eigenschaften, wie die Biegeermüdungsbeständigkeit, Dauerhaftigkeit, den Kriechwiderstand, die niedere Dehnung, die S-S-Eigenschaften, Dimensionsbeständigkeit bzw. Formbeständigkeit, die Beständigkeit gegen thermische Schrumpfung, den niederen linearen Ausdehnungskoeffizienten, die Wärmebeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Meerwasserbeständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit, Heißwasserbeständigkeit, Bewitterungsbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Tieftemperaturbeständigkeit, den niederen Reibungskoeffizienten, die Verformbarkeit, die Unbedenklichkeit und die Hygiene. Dieses verstreckte Material kann außerdem zu Gegenständen mit beliebiger Gestalt verarbeitet werden, wie zu Rundstäben, rechteckigen Stäben, Produkten mit spezieller Form, zu Rohren, Folien und Platten, Bändern und Garnen bzw. Fäden. Das erfindungsgemäße verstreckte Material kann daher für eine Vielfalt von Anwendungszwecken auf Gebieten eingesetzt werden, in denen Produkte mit hohem Modul und hoher Festigkeit erforderlich sind. Zu geeigneten Anwendungszwecken für das erfindungsgemäße verstreckte Material gehören beispielsweise Seile, Stricke, Kabel, Zugteile von optischen Fasern, Kabel (wire ropes), wie Luftkabel, Ersatzmaterialien für Kabel, gestrickte bzw. gewirkte oder gewebte Stoffe, wie Fischnetze und verschiedene andere Netze, Zelte, Segel, Filtertücher, Kanvas und Stoff für Kleidungsstücke, Sport- oder Hobbybedarf, wie Saiten (gut), Angelleinen, Kunstgewerbematerialien, künstliche Blumen, Materialien für die Information- oder Kommunikationstechnik, wie Grundmaterialien für Aufzeichnungsbänder, Materialien für Verbundstoffe mit Kautschuken, wie Reifenkord, Reifenlaufdecken, Einlagen (Verstärkungen) für Gürtel bzw. Bänder, Schläuche und Rohre, Materialien für das Bauingenieurwesen bzw. Baumaterialien, wie Verstärkungsmaterialien für Mörtel und Beton, Schalungen und Schalungsarbeiten für den Bau von Betonabschirmungen und die Befestigung geologischer Strukturen (Geogrid), Kautschuk-, Beton- oder Kunststoff-Verbundmaterialien, beispielsweise Wabenstrukturen, Skies, Angelruten, Grundplatten für gedruckte Schaltungen sowie verschiedene faserverstärkte Folien und Platten, sowie Materialien für andere Verbund-Strukturen mit Papier, Holz, Keramik, Leder, Glas oder Metallen.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele ausführlicher erläutert.

Die Eigenschaften der Zusammensetzung und Elastomeren wurden mit Hilfe der folgenden Methoden bestimmt:

#### (1) Zugfestigkeit und Zugdehnung

Gemäß ASTM D638 wurden Messungen an Hantel-Proben (dumbbell-Proben) im völlig trockenen Zustand (bone-dry) durchgeführt (3,2 mm ( $1/8$  inch) dick im Fall der Zusammensetzung, 1 mm dick im Fall der Elastomeren).

#### (2) Biegemodul (Elastizitätsmodul)

Gemäß ASTM D790 wurden Messungen an 3,2 mm dicken Proben im vollständig trockenen Zustand (bone-dry) durchgeführt.

#### (3) Izod-Schlagfestigkeit

Gemäß ASTM D256 wurden Messungen an 3,2 mm dicken, gekerbten Proben in völlig trockenem Zustand (knochentrocken) bei 23°C vorgenommen.

#### (4) Relativer Glanz

Gemäß ASTM D523 wurde der Glanz jeder Probe gemessen und der festgestellte Glanzwert wurde durch den prozentualen Wert, bezogen auf den Glanz eines zur Kontrolle verwendeten Polyacetal-Harzes, dargestellt.

5

#### (5) Relative Viskosität des Elastomeren

Gemessen in m-Cresol bei einer Konzentration von 0,5 Gew./Vol.-% bei 30°C

#### (6) Trübungswert des Elastomeren

10

Gemäß ASTM D1003 wurden Messungen mit Hilfe eines Trübungsmeßgerätes an 1 mm dicken Folien durchgeführt.

#### (7) Thermische Zersetzungstemperatur des Elastomeren

15

Die Anfangstemperatur des Gewichtsverlustes wurde unter Anwendung einer Differential-Thermowaage bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/min bestimmt.

#### (8) Polyamid-Verteilungsverhältnis des Elastomeren

20

Eine 1 mm dicke Elastomerfolie wurde in streifenförmige Stücke unterteilt. Etwa 1 g der als Testkörper verwendeten Stücke wurde zu 100 ml eines Lösungsmittels gegeben (das unter den vorstehend angegebenen ausgewählt worden war). Das Gemisch wurde 3 Stunden lang bei 25°C gerührt und der gelöste Anteil und der ungelöste Anteil wurden voneinander durch Zentrifugieren oder Filtration getrennt. Dann wurde an jedem Anteil in einem Phenol-Deuteriochloroform-Gemisch (10 Gew.-% Phenol) eine  $^1\text{H}$ -NMR-Messung durchgeführt. Der Polyamid-Gehalt in jedem Anteil wurde aus dem Verhältnis der Absorption bei 3,3 bis 3,4 ppm, verursacht durch die in den Polyoxytetramethylenglycol-Segmenten benachbart zu den Sauerstoffatomen vorhandene Methylengruppe, zu der Absorption bei 2,0 bis 2,1 ppm, bedingt durch die in den Polyamidcapronamid-Segmenten benachbart zu den Carbonylgruppen vorliegenden Methylengruppen, bestimmt. Dann wurde das Polyamid-Verteilungsverhältnis nach folgender Gleichung errechnet:

25

30

$$\text{Polyamid-Verteilungsverhältnis} = \frac{\text{Polyamid-Gehalt des gelösten Anteils}}{\text{Polyamid-Gehalt des ungelösten Anteils}}$$

35

Wenn als Lösungsmittel für die Bestimmung der Polyamidverteilung ein Hexafluorisopropanol-Methanol-Gemisch verwendet wurde, so wurde dieses in einer Menge von 50 mm eingesetzt.

Die Eigenschaften der verstreckten Materialien wurden nach den folgenden Methoden bestimmt.

40

#### (1) Zugmodul, Zugfestigkeit und Hakenfestigkeit (hook strength)

Gemäß JIS K7113 (1981) wurden die Messungen unter Verwendung eines Zugprüfgeräts (Instron Co.) durchgeführt. Der Zugmodul wurde mit Hilfe eines Differential-Trans-Strain-Meßsystems gemessen. Die Zugfestigkeit wurde gemessen, indem mehrere Windungen einer Proben auf geriffelte Spulen aus rostfreiem, Stahl, die 20 cm voneinander entfernt waren, aufgewickelt wurden und eine der Spulen in einer Geschwindigkeit von 10 cm/min weggezogen wurde.

45

#### (2) Dichteverhältnis

50

Die scheinbare Dichte vor und nach dem Verstrecken wurde mit Hilfe der "sink and float"-Methode gemäß JIS K7112-1980 unter Verwendung einer wäßrigen Lösung von wasserfreiem Kaliumcarbonat als Medium bei  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  gemessen. Das Dichteverhältnis wurde dann nach folgender Gleichung errechnet:

$$\text{Dichteverhältnis (\%)} = \frac{\text{scheinbare Dichte des Materials nach dem Verstrecken}}{\text{scheinbare Dichte des Materials vor dem Verstrecken}}$$

55

Die scheinbare Dichte vor dem Verstrecken wurde unter Verwendung einer Probe gemessen, die erhalten wurde, indem 1 g eines gegebenen verstreckten Materials in einen 50 ml-Becher gegeben wurde, das Material durch Erhitzen unter einem Stickstoffstrom auf etwa 190 bis 200°C während 10 Minuten geschmolzen und auf 20°C abkühlen gelassen wurde.

60

#### (3) Haft- bzw. Klebefestigkeit

65

Die Oberfläche einer Probe wurde mit Sandpapier Nr. 40 abgerieben. Die Probe wurde dann während etwa 30 Sekunden in Hexafluorisopropanol von Raumtemperatur getaucht und an der Luft getrocknet. Ein Endteil der gebildeten Probe wurde in ein Klebmittel eingetaucht und dieses wurde gehärtet. Die Probe wurde dann



abgezogen, wobei die Zugspannung gemessen wurde. Die Haftfestigkeit wurde als gemessene Spannung über den Oberflächenbereich des eingetauchten Teils bestimmt.

Im Fall eines Epoxy-Klebmittels wurde ein Endbereich der Probe in Form eines Zylinders mit einem Außendurchmesser von 20 mm und einer Länge von 20 mm in das Klebmittel eingetaucht und das Epoxyharz wurde an der Luft gehärtet. Bei Verwendung eines Kautschuk-Klebmittels wurde die in gleicher Weise mit einem Sandpapier abgeriebene Probe 30 Sekunden lang bei Raumtemperatur in Hexafluorisopropanol eingetaucht und dann außerdem in eine mit Hilfe der üblichen Methode hergestellte wäßrige Dispersion, die einen Resorcin-Formalin-Latex enthielt, eingetaucht und bei 160°C wärmebehandelt. Ein Endbereich der behandelten Probe wurde in einen CF-Kautschuk (Synthesekautschuk der Asahi Chemical Ind. Co.) eingetaucht, eine Form von 10 mm im Quadrat wurde ausgebildet und der Kautschuk wurde durch 30minütiges Erhitzen auf 150°C gehärtet, wonach die Probe abgezogen wurde. Die Haftfestigkeit wurde aus der Zugspannung errechnet, die gemessen wurde, als die Probe abgezogen wurde.

In den Beispielen wurde eine Verstreckungsvorrichtung, wie sie in der beigelegten Zeichnung dargestellt ist, sowie eine ähnliche Verstreckungsvorrichtung in Serie miteinander verbunden, um eine zweistufige kontinuierliche Verstreckung durchzuführen. Als Druckfluid wurde ein Silikonöl verwendet.

#### Herstellungsbeispiel 1

##### Herstellung des Polyamid-Elastomeren (B-1)

Ein 5 l-Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl, das mit einem Rührer, einem Stickstoffeinleitungsrohr und einem Ableitungsrohr für das Destillat ausgestattet war, wurde mit 1050 g eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 1980,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,45$ ), 77 g Adipinsäure, 540 g Caprolactam, 1,5 g Phosphorsäure und 1,5 g N,N'-Hexamethylen-bis(3,5-di-tert-4-hydroxyzimtsäureamid) (einem Antioxidationsmittel, vertrieben durch die Ciba Geigy Corp. unter der Handelsbezeichnung Irganox 1098) beschickt. Die Polymerisation wurde 4 Stunden lang bei 260°C durchgeführt, während Stickstoff in einer Rate von 450 ml/min eingeleitet wurde. Dann wurden 3,0 g Tetraisopropyl-orthotitanat und 3,0 g Poly(2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin) (Antioxidationsmittel mit der Handelsbezeichnung Nocrac 224) zugefügt und das Reaktionsgemisch wurde allmählich bei 260°C bis auf 1,33 mbar (1 Torr) evakuiert. Unter diesen Bedingungen wurde nichtumgesetztes Caprolactam innerhalb von 15 Minuten aus dem Reaktionsgefäß verdampft. Dann wurde die Polymerisation unter vermindertem Druck bei 260°C ablaufen gelassen, wobei ein blaßgelbes, transparentes Elastomeres erhalten wurde. Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: Polyoxytetramethylenglycol-Gehalt: 73 Gew.-%, Molekulargewichts-Zahlenmittel der Polyamid-Segmente: 713, relative Viskosität: 2,04, Trübungswert: 35%, Fp: 178°C, Zugfestigkeit: 3724 N/cm<sup>2</sup> (380 kg/cm<sup>2</sup>), Zugdehnung: 930%.

Während der Polymerisation betrug der Umsetzungsgrad von Caprolactam 1, 2 und 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation 36, 38 bzw. 60%; der prozentuale Abfall der Säurezahl betrug 1 Stunde, 2 Stunden bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation 38, 55 bzw. 98 und der Wassergehalt im Polymerisationssystem betrug 1, 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation 0,5, 0,4 bzw. 0,6 Gew.-%.

Das Polyamid-Verteilungsverhältnis des Elastomeren wurde bestimmt, indem 1 g des Elastomeren in 100 ml Methanol gegeben wurde, das Gemisch 3 Stunden lang gerührt und das Gemisch zentrifugiert wurde, um den gelösten Anteil und den ungelösten Anteil voneinander zu trennen. Die Menge des gelösten Anteils betrug 52 Gew.-% und der Polyamid-Gehalt des gelösten Anteils betrug 26 Gew.-%, der des nicht-gelösten Anteils betrug 29 Gew.-%. Das Polyamid-Verteilungsverhältnis betrug somit 0,90.

#### Herstellungsbeispiel 2

##### Herstellung des Polyamid-Elastomeren (B-2)

Das gleiche Reaktionsgefäß wie in Herstellungsbeispiel 1 wurde mit 1365 g eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 2040,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,45$ ), 111 g Terephthalsäure, 490 g Caprolactam, 1,8 g Phosphorsäure und 1,8 g Irganox 1098 beschickt. Die Polymerisation wurde 4 Stunden lang bei 260°C durchgeführt, während Stickstoff in einer Rate von 500 ml/min durchgeleitet wurde. Dann wurden 3,6 g Tetraisopropyl-orthotitanat und 3,6 g Nocrac 224 zugesetzt und das Reaktionsgefäß wurde allmählich bei 260°C auf 1,33 mbar (1 Torr) evakuiert. Unter diesen Bedingungen wurde das nichtumgesetzte Caprolactam innerhalb von 20 Minuten aus dem Reaktionsgefäß verdampft. Dann wurde die Polymerisation während 4 Stunden unter vermindertem Druck bei 260°C durchgeführt, wobei ein blaßgelbes transparentes Elastomeres gebildet wurde. Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: Polyoxytetramethylenglycol-Gehalt: 75 Gew.-%; Molekulargewichts-Zahlenmittel der Polyamid-Segmente: 680; relative Viskosität: 1,92; Trübungswert: 32%; Fp: 183°C; Zugfestigkeit: 3430 N/cm<sup>2</sup> (350 kg/cm<sup>2</sup>) und Zugdehnung: 930%. Während der Polymerisation betrugen die Umsätze an Caprolactam 1, 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation 39, 54 bzw. 70%, die prozentuale Verminderung der Säurezahl 1, 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation 43, 58 bzw. 98% und die Wassergehalte im Polymerisationssystem 1, 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation 0,4, 0,4 bzw. 0,2 Gew.-%.

In gleicher Weise wie in Herstellungsbeispiel 1 wurde das Polyamid-Verteilungsverhältnis in diesem Elastomeren durch Behandlung mit Methanol bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten: Menge des gelösten Anteils: 52 Gew.-%, Polyamid-Gehalt im gelösten Anteil: 23 Gew.-%, Polyamid-Gehalt im ungelösten Anteil: 26 Gew.-%, Polyamid-Verteilungsverhältnis: 0,88.



### Herstellungsbeispiel 3

#### Herstellung eines Polyamid-Elastomeren (B-3)

Das gleiche Reaktionsgefäß wie in Herstellungsbeispiel 1 wurde mit 885 g eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 1170,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,4$ ), 115 g Decandicarbonsäure, 1002 g Caprolactam, 1,8 g Phosphorsäure und 1,8 g Irganox 1098 beschickt. Die Polymerisation wurde 4 Stunden lang bei 260°C durchgeführt, während Stickstoff in einer Rate von 450 ml/min durchgeleitet wurde. Dann wurden 3,6 g Tetraisopropylorthotitanat und 3,6 Nocrac 224 zugesetzt und das Reaktionsgefäß wurde allmählich bei 260°C auf 1,33 mbar (1 Torr) evakuiert. Unter diesen Bedingungen wurde nichtumgesetztes Caprolactam innerhalb von 15 Minuten aus dem Reaktionsgefäß verdampft. Dann wurde die Polymerisation unter vermindertem Druck bei 260°C während 3 Stunden durchgeführt, wobei ein blaßgelbes transparentes Elastomeres gebildet wurde. Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: Polyoxytetramethylenglycol-Gehalt: 55 Gew.-%; Molekulargewichts-Zahlenmittel der Polyamid-Segmente: 1450; relative Viskosität: 1,79; Trübungswert: 47%; Fp: 205°C; Zugfestigkeit: 5194 N/cm<sup>2</sup> (530 kg/cm<sup>2</sup>) und Zugdehnung: 720%. Während der Polymerisation betrug die Umwandlung des Caprolactams 1, 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation 36, 54 bzw. 63%; die prozentuale Verminderung der Säurezahl betrug 1, 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation 39, 55 bzw. 98 und der Wassergehalt im Polymerisationssystem betrug 1, 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation 0,4, 0,5 bzw. 0,4 Gew.-%.

Das Polyamid-Verteilungsverhältnis des Elastomeren betrug 0,92 (gelöster Anteil 47 Gew.-%), gemäß der Bestimmung in gleicher Weise wie in Herstellungsbeispiel 1, jedoch unter Verwendung eines Gemisches aus Ameisensäure und Methanol im Volumenverhältnis 30 : 70.

### Herstellungsbeispiel 4

#### Herstellung eines Polyamid-Elastomeren (B-4)

Das gleiche Reaktionsgefäß wie in Herstellungsbeispiel 1 wurde mit 524 g eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 990), 78 g Adipinsäure, 1246 g Caprolactam, 1,2 g Phosphorsäure und 1,2 g Irganox 1098 beschickt und die Polymerisation wurde 4 Stunden lang bei 260°C unter Durchleiten von Stickstoff in einer Rate von 500 ml/min vorgenommen.

Dann wurden 2,4 g Tetraisopropylorthotitanat und 2,4 g Nocrac zugesetzt und das Reaktionsgefäß wurde allmählich bei 260°C auf 1,33 mbar (1 Torr) evakuiert. Unter diesen Bedingungen wurde das nicht-umgesetzte Caprolactam innerhalb von 15 Minuten aus dem Reaktionsgefäß verdampft. Dann wurde die Polymerisation unter vermindertem Druck bei 260°C während 3,5 Stunden durchgeführt, wobei ein blaßgelbes transparentes Elastomeres gebildet wurde. Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: Polyoxytetramethylenglycol-Gehalt: 37 Gew.-%; Molekulargewichts-Zahlenmittel der Polyamid-Segmente: 1630; relative Viskosität: 2,03; Trübungswert: 58%; Fp: 209°C; Zugfestigkeit: 6402 N/cm<sup>2</sup> (650 kg/cm<sup>2</sup>) und Zugdehnung: 53%. Während der Polymerisation betrugen 1, 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation die Umwandlung des Caprolactams; 36, 51 bzw. 63%, die prozentuale Verminderung der Säurezahl: 42, 60 bzw. 98% und die Wassergehalte: 0,6, 0,5 bzw. 0,4 Gew.-%.

### Herstellungsbeispiel 5

#### Herstellung eines Polyamid-Elastomeren (B-5)

Das gleiche Reaktionsgefäß wie in Beispiel 1 wurde mit 874 g eines Polyoxyethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 1530), 95 g Terephthalsäure, 531 g Caprolactam, 1,5 g Phosphorsäure und 1,5 g Irganox beschickt und die Polymerisation wurde bei 260°C und 400 mbar (300 Torr) während 4 Stunden durchgeführt. Dann wurden 1,5 g Tetraäthylzirkonat zugesetzt und das Reaktionsgefäß wurde bei 250°C allmählich evakuiert, um nicht-umgesetztes Caprolactam zu entfernen. Dann wurde die Polymerisation bei 1,33 mbar (1 Torr) 3 Stunden lang durchgeführt, wobei ein blaßgelbes transparentes Elastomeres gebildet wurde. Dieses Elastomere enthielt 70 Gew.-% Polyoxyethylenglycol und zeigte eine relative Viskosität von 1,85, einen Trübungswert von 43%, eine Zugfestigkeit von 2793 N/cm<sup>2</sup> (285 kg/cm<sup>2</sup>) und eine Zugdehnung von 870%.

### Herstellungsbeispiel 6

#### Herstellung eines Polyamid-Elastomeren (B-6)

Ein abnehmbarer 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Stickstoffeinleitungsrohr und einem Ableitungsrohr für das Destillat versehen war, wurde mit 41,4 g Caprolactam, 40 g eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 1980), 40 g eines Polyolefinglycols mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 2200 (Polytail HA der Mitsubishi Chemical Ind., Ltd.), 5,6 g Adipinsäure, 0,13 g N,N'-Bis-( $\beta$ -naphthyl)-p-phenylendiamin (Wärmealterungs-Inhibitor mit der Handelsbezeichnung "Nacrac white") und 0,13 g Phosphorsäure beschickt und die Polymerisation wurde 4 Stunden lang bei 260°C durchgeführt, während Stickstoff in einer Rate von 30 ml/min durchgeleitet wurde. Dann wurde 0,26 g Tetraisopropyltitanat zugesetzt und 17,4 g nicht-umgesetztes Caprolactam wurde innerhalb von 15 Minuten durch Verdampfen bei 1,33 mbar (1 Torr) entfernt. Die Polymerisation wurde dann bei 260°C 4 Stunden lang ablaufen gelassen, wobei ein blaßgelbes transparentes

Elastomeres erhalten wurde. Diese Elastomere enthielt insgesamt 72 Gew.-% Polyoxytetramethylenglycol und Polyolefinglycol und zeigte eine relative Viskosität von 1,78, einen Trübungswert von 47%, eine Zugfestigkeit von 2685 N/cm<sup>2</sup> (274 kg/cm<sup>2</sup>) und eine Zugdehnung von 930%. Während der Polymerisation betrugen 1, 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation die Veresterungsausbeuten 61, 75 bzw. 84% und die Umwandlung von Caprolactam 42, 40 bzw. 58%; der Wassergehalt im Polymerisationssystem hatte einen Wert von 0,4 bis 0,8 Gew.-%.

#### Herstellungsbeispiel 7

##### Herstellung eines Polyamid-Elastomeren (B-7)

Ein Polyamid-Elastomeres mit einem Gehalt an 66 Gew.-% eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 2010,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,45$ ) wurde mit Hilfe der Verfahrensweise gemäß Herstellungsbeispiel 1 hergestellt. Dieses Elastomere zeigte eine relative Viskosität von 1,95, einen Trübungswert von 35%, eine Zugfestigkeit von 3332 N/cm<sup>2</sup> (340 kg/cm<sup>2</sup>) und eine Zugdehnung von 890%.

#### Herstellungsbeispiel 8

##### Herstellung eines Polyamid-imid-Elastomeren (B-8)

Das gleiche Reaktionsgefäß wie in Herstellungsbeispiel 1 wurde mit 669 g Caprolactam, 126 g Trimellithsäure, 1206 g eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 2010,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,45$ ), 5,4 g Nocrac 224 und 1,8 g Phosphorsäure beschickt und die Polymerisation wurde 4 Stunden bei 260°C vorgenommen, während Stickstoff in einer Rate von 800 ml/min durchgeleitet wurde. Während der Polymerisation betrug der Wassergehalt in dem Polymerisationssystem 1, 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation 0,7, 0,4 bzw. 0,3 Gew.-%. Dann wurden 5 g Tetrabutylorthotitanat zugesetzt und das Reaktionsgefäß wurde allmählich bei 260°C evakuiert, wobei innerhalb von einer Stunde 202 g nicht-umgesetztes Caprolactam verdampft wurden. Dann wurde die Polymerisation 4 Stunden lang unter einem Vakuum bis zu 1,33 mbar (1 Torr) fortschreiten gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde durch eine im Boden des Reaktors angebrachte Düse in Strangform abgezogen, durch Wasser geleitet und aufgewickelt. Auf diese Weise wurde ein blaßgelbes transparentes Elastomeres erhalten.

Dieses Elastomere enthielt 67 Gew.-% an Polyoxytetramethylenglycol-Segmenten. Es wurde gefunden, daß die Polyamid-imid-Segmente ein Molekulargewichts-Zahlenmittel (angegeben als Molekulargewichts-Zahlenmittel der Polyamid-imid-dicarbonsäure) von 990 hatten. Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: relative Viskosität: 1,94; Fp: 200°C; Shore-Härte: 81 A; Zugfestigkeit: 3724 N/cm<sup>2</sup> (380 kg/cm<sup>2</sup>); Zugdehnung: 880%; Trübungswert: 35%; Anfangstemperatur der thermischen Zersetzung: 315°C; Temperatur bei 10%igem Gewichtsverlust: 420°C und Temperatur bei 30%igem Gewichtsverlust: 445°C.

#### Herstellungsbeispiel 9

##### Herstellung eines Polyamid-imid-Elastomeren (B-9)

Das gleiche Reaktionsgefäß wie in Herstellungsbeispiel 1 wurde mit 938 g eines Polyoxyethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 1970), 262 g Caprolactam, 100 g Trimellithsäure, 1,3 g Phosphorsäure und 5,4 g Irganox 1098 beschickt. Dann wurde die Reaktion nach der Verfahrensweise gemäß Herstellungsbeispiel 1 vorgenommen, mit der Abänderung, daß das Reaktionsgefäß nicht mit Stickstoff beschickt, sondern auf einen verminderten Druck von 280 mbar (210 mmHg) evakuiert wurde. Auf diese Weise wurde ein transparentes Polyamid-imid-Elastomeres erhalten, dessen Polyamid-imid-Segmente ein Molekulargewichts-Zahlenmittel von 660 hatten und dessen Gehalt an Polyoxytetramethylenglycol-Segmenten 75 Gew.-% betrug. Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: relative Viskosität: 1,90; Fp: 170°C; Zugfestigkeit: 2254 N/cm<sup>2</sup> (230 kg/cm<sup>2</sup>); Zugdehnung: 1050%; Trübungswert: 37%; Temperatur beim Beginn der thermischen Zersetzung: 330°C; Temperatur bei 10% Gewichtsverlust: 385°C und Temperatur bei 30% Gewichtsverlust: 406°C.

#### Herstellungsbeispiel 10

##### Herstellung eines Polyamid-imid-Elastomeren (B-10)

Ein abnehmbarer 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Stickstoff-Einleitungsrohr und einem Destillat-Ableitungsrohr versehen war, wurde mit 120 g eines Polyoxyethylenglycols mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 1010, 22,8 g Trimellithsäureanhydrid, 71,2 g Caprolactam, 0,21 g Phosphorsäure und 0,21 g eines Antioxidationsmittels (Nocrac 224) beschickt und die Polymerisation wurde 6 Stunden bei 260°C durchgeführt, während Stickstoff in einer Rate von 50 ml/min durchgeleitet wurde. Dann wurde 0,4 g Tetrabutylzirkonat zugesetzt und nicht-umgesetztes Caprolactam wurde unter vermindertem Druck bei 260°C verdampft. Dann wurde die Polymerisation unter den gleichen Bedingungen während 3 Stunden durchgeführt, wobei ein blaßgelbes transparentes Elastomeres erhalten wurde.

Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: Gehalt an Polyoxyethylenglycol-Segmenten: 61 Gew.-%; Molekulargewichts-Zahlenmittel der Polyamid-imid-Segmente: 640; Trübungswert: 30%; Zugfestigkeit: 1862 N/cm<sup>2</sup> (190 kg/cm<sup>2</sup>); Zugdehnung: 950%; relative Viskosität: 1,90; Fp: 150°C; Temperatur bei Beginn der

Elastomeres erhalten wurde. Diese Elastomere enthielt insgesamt 72 Gew.-% Polyoxytetramethylenglycol und Polyolefinglycol und zeigte eine relative Viskosität von 1,78, einen Trübungswert von 47%, eine Zugfestigkeit von 2685 N/cm<sup>2</sup> (274 kg/cm<sup>2</sup>) und eine Zugdehnung von 930%. Während der Polymerisation betrugen 1, 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation die Veresterungsausbeuten 61, 75 bzw. 84% und die Umwandlung von Caprolactam 42, 40 bzw. 58%; der Wassergehalt im Polymerisationssystem hatte einen Wert von 0,4 bis 0,8 Gew.-%.

#### Herstellungsbeispiel 7

##### Herstellung eines Polyamid-Elastomeren (B-7)

Ein Polyamid-Elastomeres mit einem Gehalt an 66 Gew.-% eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 2010,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,45$ ) wurde mit Hilfe der Verfahrensweise gemäß Herstellungsbeispiel 1 hergestellt. Dieses Elastomere zeigte eine relative Viskosität von 1,95, einen Trübungswert von 35%, eine Zugfestigkeit von 3332 N/cm<sup>2</sup> (340 kg/cm<sup>2</sup>) und eine Zugdehnung von 890%.

#### Herstellungsbeispiel 8

##### Herstellung eines Polyamid-imid-Elastomeren (B-8)

Das gleiche Reaktionsgefäß wie in Herstellungsbeispiel 1 wurde mit 669 g Caprolactam, 126 g Trimellithsäure, 1206 g eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 2010,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,45$ ), 5,4 g Nocrac 224 und 1,8 g Phosphorsäure beschickt und die Polymerisation wurde 4 Stunden bei 260°C vorgenommen, während Stickstoff in einer Rate von 800 ml/min durchgeleitet wurde. Während der Polymerisation betrug der Wassergehalt in dem Polymerisationssystem 1, 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Polymerisation 0,7, 0,4 bzw. 0,3 Gew.-%. Dann wurden 5 g Tetrabutylorthotitanat zugesetzt und das Reaktionsgefäß wurde allmählich bei 260°C evakuiert, wobei innerhalb von einer Stunde 202 g nicht-umgesetztes Caprolactam verdampft wurden. Dann wurde die Polymerisation 4 Stunden lang unter einem Vakuum bis zu 1,33 mbar (1 Torr) fortschreiten gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde durch eine im Boden des Reaktors angebrachte Düse in Strangform abgezogen, durch Wasser geleitet und aufgewickelt. Auf diese Weise wurde ein blaßgelbes transparentes Elastomeres erhalten.

Dieses Elastomere enthielt 67 Gew.-% an Polyoxytetramethylenglycol-Segmenten. Es wurde gefunden, daß die Polyamid-imid-Segmente ein Molekulargewichts-Zahlenmittel (angegeben als Molekulargewichts-Zahlenmittel der Polyamid-imid-dicarbonsäure) von 990 hatten. Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: relative Viskosität: 1,94; Fp: 200°C; Shore-Härte: 81 A; Zugfestigkeit: 3724 N/cm<sup>2</sup> (380 kg/cm<sup>2</sup>); Zugdehnung: 880%; Trübungswert: 35%; Anfangstemperatur der thermischen Zersetzung: 315°C; Temperatur bei 10%igem Gewichtsverlust: 420°C und Temperatur bei 30%igem Gewichtsverlust: 445°C.

#### Herstellungsbeispiel 9

##### Herstellung eines Polyamid-imid-Elastomeren (B-9)

Das gleiche Reaktionsgefäß wie in Herstellungsbeispiel 1 wurde mit 938 g eines Polyoxyethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 1970), 262 g Caprolactam, 100 g Trimellithsäure, 1,3 g Phosphorsäure und 5,4 g Irganox 1098 beschickt. Dann wurde die Reaktion nach der Verfahrensweise gemäß Herstellungsbeispiel 1 vorgenommen, mit der Abänderung, daß das Reaktionsgefäß nicht mit Stickstoff beschickt, sondern auf einen verminderten Druck von 280 mbar (210 mmHg) evakuiert wurde. Auf diese Weise wurde ein transparentes Polyamid-imid-Elastomeres erhalten, dessen Polyamid-imid-Segmente ein Molekulargewichts-Zahlenmittel von 660 hatten und dessen Gehalt an Polyoxytetramethylenglycol-Segmenten 75 Gew.-% betrug. Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: relative Viskosität: 1,90; Fp: 170°C; Zugfestigkeit: 2254 N/cm<sup>2</sup> (230 kg/cm<sup>2</sup>); Zugdehnung: 1050%; Trübungswert: 37%; Temperatur beim Beginn der thermischen Zersetzung: 330°C; Temperatur bei 10% Gewichtsverlust: 385°C und Temperatur bei 30% Gewichtsverlust: 406°C.

#### Herstellungsbeispiel 10

##### Herstellung eines Polyamid-imid-Elastomeren (B-10)

Ein abnehmbarer 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Stickstoff-Einleitungsrohr und einem Destillat-Ableitungsrohr versehen war, wurde mit 120 g eines Polyoxyethylenglycols mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 1010, 22,8 g Trimellithsäureanhydrid, 71,2 g Caprolactam, 0,21 g Phosphorsäure und 0,21 g eines Antioxidationsmittels (Nocrac 224) beschickt und die Polymerisation wurde 6 Stunden bei 260°C durchgeführt, während Stickstoff in einer Rate von 50 ml/min durchgeleitet wurde. Dann wurde 0,4 g Tetrabutylzirkonat zugesetzt und nicht-umgesetztes Caprolactam wurde unter vermindertem Druck bei 260°C verdampft. Dann wurde die Polymerisation unter den gleichen Bedingungen während 3 Stunden durchgeführt, wobei ein blaßgelbes transparentes Elastomeres erhalten wurde.

Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: Gehalt an Polyoxyethylenglycol-Segmenten: 61 Gew.-%; Molekulargewichts-Zahlenmittel der Polyamid-imid-Segmente: 640; Trübungswert: 30%; Zugfestigkeit: 1862 N/cm<sup>2</sup> (190 kg/cm<sup>2</sup>); Zugdehnung: 950%; relative Viskosität: 1,90; Fp: 150°C; Temperatur bei Beginn der

thermischen Zersetzung: 330°C; Temperatur bei 10% Gewichtsverlust: 401°C und Temperatur bei 30% Gewichtsverlust: 420°C.

#### Herstellungsbeispiel 11

##### Herstellung eines Polyamid-imid-Elastomeren (B-11)

Der gleiche abnehmbare Kolben wie in Herstellungsbeispiel 10 wurde mit 59,2 g Caprolactam, 100 g eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 2040,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,45$ ), 10,7 g Pyromellithsäureanhydrid, 0,15 g Phosphorsäure und 0,2 g eines Antioxidationsmittels (Nocrac 224) beschickt und die Polymerisation wurde 4 Stunden lang bei 260°C durchgeführt, während Stickstoff in einer Rate von 50 ml/min durchgeleitet wurde. Der Wassergehalt in dem Reaktionssystem lag während der Polymerisation bei 0,2 bis 0,5 Gew.-%. Dann wurde 0,3 g Tetraisopropyl-orthotitanat zugesetzt und der Kolben wurde bei 260°C allmählich evakuiert, wobei nicht-umgesetztes Caprolactam verdampft wurde. Die Polymerisation wurde dann 5 Stunden lang bei 1,33 mbar (1 Torr) ablaufen gelassen, wobei ein blaßgelbes transparentes Elastomeres erhalten wurde.

Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: Polyoxytetramethylenglycol-Gehalt: 71 Gew.-%; Molekulargewichts-Zahlenmittel der Polyamid-imid-Segmente: 830; Trübungswert: 43%; Shore-Härte: 85 A; Zugfestigkeit: 3038 N/cm<sup>2</sup> (310 kg/cm<sup>2</sup>); Zugdehnung: 1030%; relative Viskosität: 2,28; Fp: 214°C; Temperatur des Beginns der thermischen Zersetzung: 337°C; Temperatur bei 10% Gewichtsverlust: 438°C und Temperatur bei 30% Gewichtsverlust: 451°C.

#### Herstellungsbeispiel 12

##### Herstellung eines Polyamid-imid-Elastomeren (B-12)

Ein mit einem Rührer und einem Rückflußkühler ausgestattetes Reaktionsgefäß wurde mit 600 g Tetrahydrofuran (THF) und 25,5 g Ethylenglycol beschickt. Dann wurden 300 g Wolframatophosphorsäure (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), welche durch 3-stündiges Erhitzen auf 250°C in die wasserfreie Form gebracht worden war (das Molverhältnis von Ethylenglycol zu Wolframatophosphorsäure betrug etwa 4 : 1), unter Rühren zugesetzt. Nachdem das Rühren 4 Stunden lang bei 60°C fortgesetzt worden war, wurde das Gemisch bei Raumtemperatur stehengelassen, wobei es sich in zwei Schichten trennte. Das nicht-umgesetzte THF wurde durch Destillation aus der oberen Schicht entfernt, wobei 126 g eines transparenten viskosen Polymeren erhalten wurden. Die <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz)- und <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz)-Messungen zeigten, daß dieses Polymere ein Polyetherglycol ist, d. h. ein Copolymeres von Ethylenglycol und Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1 : 9, in welchem die Ethylenglycol-Einheiten nicht in Blockform, sondern in regelloser Anordnung gebunden sind. Die Messung der Hydroxylzahl zeigte, daß dieses Polymere ein Molekulargewichts-Zahlenmittel von 1500 hatte. Der Schmelzpunkt dieses Polymeren betrug 14°C.

Der gleiche trennbare Kolben wie in Herstellungsbeispiel 10 wurde mit 75 g des vorstehend erhaltenen modifizierten Polyoxytetramethylenglycols, 10,5 g Trimellithsäure, 85 g Caprolactam und 0,3 g eines Antioxidationsmittels (Nocrac 224) beschickt und die Polymerisation wurde nach der Verfahrensweise gemäß Herstellungsbeispiel 3 durchgeführt, wobei ein transparentes Polyamid-imid-Elastomeres gebildet wurde. Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: relative Viskosität: 1,85; Molekulargewichts-Zahlenmittel der Polyamid-imid-Segmente: 1230; Gehalt an Glycol-Segmenten: 55 Gew.-%; Trübungswert: 43%; Zugfestigkeit: 3136 N/cm<sup>2</sup> (320 kg/cm<sup>2</sup>); Zugdehnung: 870% und Temperatur beim Beginn der thermischen Zersetzung: 311°C.

#### Herstellungsbeispiel 13

##### Herstellung eines Polyamid-imid-Elastomeren (B-13)

Der gleiche abnehmbare Kolben wie im Herstellungsbeispiel 10 wurde mit 160 g Polyolefinglycol mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 2200 (Polytail HA), 15,1 g Trimellithsäure, 50 g Caprolactam und 0,2 g eines Antioxidationsmittels (Nocrac 224) beschickt und die Polymerisation wurde 3 Stunden bei 260°C durchgeführt, während Stickstoff in einer Rate von 100 ml/min durchgeleitet wurde. Dann wurde 0,4 g Tetraisopropyl-orthotitanat zugesetzt und der Kolben wurde allmählich evakuiert, um das nicht-umgesetzte Caprolactam zu verdampfen. Die Polymerisation wurde dann 1 Stunde lang bei 1,33 mbar (1 Torr) durchgeführt, wobei ein transparentes Polyamid-imid-Elastomeres erhalten wurde. Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: Gehalt an Polyolefinglycol-Segmenten: 75 Gew.-%; Molekulargewichts-Zahlenmittel der Polyamid-imid-Segmente: 730; Trübungswert: 37%; relative Viskosität: 1,73; Zugfestigkeit: 1176 N/cm<sup>2</sup> (120 kg/cm<sup>2</sup>) und Zugdehnung: 1030%.

#### Herstellungsbeispiel 14

##### Herstellung eines Polyamid-Elastomeren (B-14)

Ein abnehmbarer bzw. trennbarer 1 l-Kolben, der mit einem Rührer, Stickstoff-Einleitungsrohr und Destillat-Ableitungsrohr ausgestattet war, wurde mit 408 g eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 2040,  $\overline{M}_{vis}/\overline{M}_n = 1,45$ ), 14,6 g Adipinsäure, 150 g Caprolactam, 0,5 g Phosphorsäure und 0,5 g Irganox 1098 beschickt und die Polymerisation wurde während 4 Stunden bei 260°C durchgeführt, während Stick-

stoff in einer Rate von 130 ml/min durchgeleitet wurde. Der Wassergehalt in dem Polymeren (Triblock) betrug 2 bzw. 4 Stunden nach Beginn der Reaktion 0,7 bzw. 0,5 Gew.-%. Dann wurde 0,5 Tetraisopropyl-orthotitanat zugesetzt und die Polymerisation wurde 1 Stunde lang durchgeführt, während nicht-umgesetztes Caprolactam unter vermindertem Druck entfernt wurde und wobei ein Triblock erhalten wurde, der Polyamid-Segmente mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 970 enthielt. Die relative Viskosität des Triblocks in m-Cresol (0,5 Gew./Vol.-%) bei 30°C betrug 1,28.

Der gleiche abnehmbare Kolben wie im Herstellungsbeispiel 10 wurde mit 150 g des vorstehend erhaltenen Triblock-Polymeren, 6,6 g Decandicarbonsäure und 0,2 g Nocrac 224 beschickt und die Polymerisation wurde 4 Stunden bei 260°C durchgeführt, wobei ein transparentes weiches Elastomeres gebildet wurde. Es wurde festgestellt, daß dieses Elastomere 18 Gew.-% Polyamid-Segmente enthielt und eine Zugfestigkeit von 3136 N/cm<sup>2</sup> (320 kg/cm<sup>2</sup>), eine Zugdehnung von 980%, eine relative Viskosität von 1,92 und einen Trübungswert von 39% hatte.

#### Herstellungsbeispiel 15

#### Herstellung eines Polyamid-Elastomeren (B-15)

Der gleiche abnehmbare Kolben wie in Herstellungsbeispiel 10 wurde mit 75 g des in Herstellungsbeispiel 12 hergestellten modifizierten Polyoxytetramethylenglycols, 4,3 g Cyclohexandicarbonsäure, 58 g Caprolactam, 0,1 g Phosphorsäure und 0,1 g Phosphorsäure und 0,1 g Irganox 1098 beschickt und die Reaktion wurde nach der in Herstellungsbeispiel 14 angewendeten Verfahrensweise durchgeführt, wobei die Triblocke durch Decandicarbonsäure-Einheiten verknüpft und ein transparentes Elastomeres gebildet wurde. Dieses Elastomere hatte folgende Eigenschaften: Molekulargewichts-Zahlenmittel der Polyamid-Segmente: 700; Zugfestigkeit: 2352 N/cm<sup>2</sup> (240 kg/cm<sup>2</sup>); Zugdehnung: 870%; relative Viskosität: 1,62; Trübungswert: 42%.

#### Herstellungsbeispiel 16

#### Herstellung eines Polyamid-Elastomeren (B-16)

Der gleiche abnehmbare Kolben wie in Herstellungsbeispiel 10 wurde mit 102 g eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 2040), 110 g des Polyolefinglycols "Polytail HA", 10,1 g Sebacinsäure, 74 g Caprolactam, 0,5 g Phosphorsäure und 0,3 g Irganox 1098 beschickt. Die Polymerisation wurde nach der Verfahrensweise gemäß Herstellungsbeispiel 1 durchgeführt, wobei ein Triblock-Polymeres, welches Polyamid-Segmente mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 1085 enthielt, gebildet wurde. Der Wassergehalt in dem Polymerisationssystem betrug während der Reaktion 0,4 bis 0,7 Gew.-%. 150 g dieses Triblock-Polymeren wurden während 4 Stunden bei 1,33 mbar (1 Torr) und 260°C mit 15,8 g Dimersäure (Versadyme der Henkel-Hakusui Co., Ltd.) umgesetzt, wobei ein transparentes Elastomeres erhalten wurde. Es wurde festgestellt, daß dieses Elastomere weiche Segmente mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 4600 enthielt und eine Zugfestigkeit von 2450 N/cm<sup>2</sup> (250 kg/cm<sup>2</sup>), eine Zugdehnung 920%, eine relative Viskosität von 1,85 und einen Trübungswert von 45% hatte.

#### Herstellungsbeispiel 17

#### Herstellung eines Polyamid-Elastomeren (B-17)

Ein 500 ml-Reaktionsgefäß aus Glas, das mit einem Rührer, Stickstoff-Einleitungsrohr und Destillat-Ableitungsrohr versehen war, wurde mit 150 g eines Polyoxytetramethylenglycols (Molekulargewichts-Zahlenmittel 2040), 70,8 g einer Polycapronamid-dicarbonsäure (Molekulargewichts-Zahlenmittel 962), die aus Adipinsäure und Caprolactam erhalten worden war, 1,1 g Tetraisopropyl-orthotitanat und 0,44 g Nocrac 224 beschickt und die Polymerisation wurde bei 1,33 mbar (1 Torr) und bei 260°C 8 Stunden lang durchgeführt. Dabei wurde ein milchig weißes opakes Polymeres erhalten, das einen Trübungswert von 95% hatte. Dieses Polymere zeigte eine Zugfestigkeit von 980 N/cm<sup>2</sup> (100 kg/cm<sup>2</sup>) und eine Zugdehnung bis zu 100% und war brüchig.

Das Polyamid-Verteilungsverhältnis dieses Polymeren betrug 0,36 (gelöster Anteil 46 Gew.-%) gemäß der Messung in Methanol.

#### Beispiele 1 bis 3

Das Polyacetalharz A-1 und das Polyamid-Elastomere B-2 wurden in den in Tabelle 1 gezeigten unterschiedlichen Verhältnissen miteinander vermischt. Jede Mischung wurde durch eine Doppelschnecken-Strangpresse, die auf eine Extrusionstemperatur von 195°C eingestellt war, extrudiert, durch ein Kühlbad geleitet und pelletisiert. Nach dem Vakuumtrocknen bei 80°C während 4 Stunden wurden Pellets aus jeder Gruppe unter den folgenden Bedingungen durch Spritzgießen zu Teststücken zur Messung der Eigenschaften verformt.

Zylindertemperatur	200°C
Einspritzdruck	7840 N/cm <sup>2</sup> (800 kg/cm <sup>2</sup> )
Spritzdauer	10 sec.
Kühldauer	10 sec.
Formtemperatur	90°C

5

Die Ergebnisse der Messung der Eigenschaften der hergestellten Teststücke sind in Tabelle 1 gezeigt. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, haben alle Zusammensetzungen in der Form von Formstücken verbesserte Izod-Schlagfestigkeit, behalten hohe Werte des Biegemoduls bei und zeigen überlegenen Glanz.

10

Zu Vergleichszwecken sind außerdem die Eigenschaften des Polyacetylharzes A-1 für sich in Tabelle 1 gezeigt. Polyacetalharz A-1 ist ein handelsübliches Harz "Tenac 3010" (Warenzeichen der Asahi Chemical Ind.), welches ein Polyacetal-Homopolymeres darstellt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Probe	Polyacetalharz Bezeichnung	Mischungs- anteil (Gew.-Teile)	Polyamid-Elastomeres Bezeichnung	Mischungs- anteil (Gew.-Teile)	Zugfestigkeit N/cm <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	Zug- dehnung (%)	Biegemodul N/cm <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	Izod-Schlag- festigkeit N · cm/cm (kg · cm/cm)	Zugmodul N/cm <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	relativer Glanz (%)
Beisp. 1	A-1	95	B-2	5	5880 (600)	35	231 280 (23 600)	143,1 (14,6)	245 980 (25 100)	100
Beisp. 2	A-1	90	B-2	10	5527 (564)	61	213 640 (21 800)	197 (20,1)	242 060 (24 700)	95
Beisp. 3	A-1	85	B-2	15	4645 (474)	57	187 180 (19 100)	184,3 (18,8)	205 800 (21 000)	90
Vergl.- Beisp.	A-1	100	-	-	6762 (690)	15	270 480 (27 600)	100 (10,2)	255 780 (26 100)	100



## Beispiele 4 bis 13

Nach der Verfahrensweise gemäß Beispiel 1 wurden Teststücke aus Gemischen aus Polyacetalharz A-1 mit den einzelnen Polyamid-Elastomeren B-1 und B-3 bis B-7 sowie aus einem Gemisch aus Polyacetalharz A-2 mit dem Polyamid-Elastomeren B-1 durch Extrusion und Spritzgießen hergestellt. Die gemessenen Eigenschaften für diese Teststücke sind in Tabelle 2 gezeigt. Polyacetalharz A-2 ist das folgende handelsübliche Harz: "Tenac-C 3510" (eingetragenes Warenzeichen für ein Polyacetal-Copolymeres der Asahi Chemical Ind. Co.).

### Vergleichsbeispiele 1 und 2

Die Eigenschaften der Polyacetalharze A-1 und A-2 sind zum Vergleich in Tabelle 2 gezeigt.

### Vergleichsbeispiel 3

Nach der Verfahrensweise gemäß Beispiel 1 wurden Teststücke durch Vermischen von Polyacetalharz A-1 mit dem in Herstellungsbeispiel 17 erhaltenen Polyamid-Elastomeren B-17 hergestellt. Die Ergebnisse der Messung der Eigenschaften von entsprechenden Teststücken sind in Tabelle 2 gezeigt.

### Vergleichsbeispiel 4

Nach der Verfahrensweise gemäß Beispiel 1 wurden Teststücke durch Vermischen von Polyacetalharz A-1 mit einem Polyetheresteramid-Elastomeren (Diamide PAE E-40L der Daicel-Hüls Corp.), das aus etwa 50 Gew.-% Nylon-12 und 50 Gew.-% Polyoxytetramethylenglycol gebildet ist, und anschließende Extrusion und Spritzgießen hergestellt. Die Ergebnisse der Messung der Eigenschaften dieser Teststücke sind in Tabelle 2 gezeigt.

### Vergleichsbeispiel 5

Ein Gemisch aus einem Polyacetalharz mit einem Urethan-Elastomeren (Delrin 100 ST der Du Pont de Nemours, E. I. & Co.) wurde in gleicher Weise zu Teststücken verarbeitet und deren Eigenschaften gemessen. Die entsprechenden Eigenschaften sind ebenfalls in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Beisp.	Polyacetalharz		Polyamid-Elastomeres		Zugfestigkeit N/cm <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	Zug- dehnung (%)	Biegemodul N/cm <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	Izod-Schlag- festigkeit N · cm/cm (kg · cm/cm)	relativer Glanz (%)
	Bezeich- nung	Mischungs- anteil (Gew.-Teile)	Bezeich- nung	Mischungs- anteil (Gew.-Teile)					
4	A-1	95	B-1	5	6194 (632)	20	248 920 (25 400)	142,1 (14,5)	100
5	A-1	90	B-1	10	5782 (590)	20	229 320 (23 400)	169,5 (17,3)	95
6	A-1	80	B-1	20	4508 (460)	45	190 120 (19 400)	198 (20,2)	85
7	A-1	75	B-1	25	4018 (410)	50	171 500 (17 500)	198,9 (20,3)	90
8	A-1	90	B-3	10	5586 (570)	35	225 400 (23 000)	171,5 (17,5)	95
9	A-1	90	B-4	10	6125 (625)	26	220 500 (22 500)	145 (14,8)	90
10	A-1	90	B-5	10	5684 (580)	52	212 660 (21 700)	203,8 (20,9)	85
11	A-1	90	B-6	10	5292 (540)	46	210 700 (21 500)	181,3 (18,5)	80
12	A-1	90	B-7	10	5684 (580)	25	230 300 (23 500)	166,6 (17,0)	95
13	A-2	90	B-1	10	4459 (455)	250	181 300 (18 500)	117,6 (12,0)	—

Polyacetalharz		Polyamid-Elastomeres		Zugfestigkeit N/cm <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	Zug- dehnung (%)	Biegemodul N/cm <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	Izod-Schlag- festigkeit N · cm/cm (kg · cm/cm)	relativer Glanz (%)
Bezeich- nung	Mischungs- anteil (Gew.-Teile)	Bezeich- nung	Mischungs- anteil (Gew.-Teile)					
Vergl.-Beisp.								
1	A-1	100	—	6762 (690)	15	270 480 (27 600)	100 (10,2)	100
2	A-2	100	—	6027 (615)	40	235 200 (24 000)	73,5 (7,5)	—
3	A-1	90	B-17	5047 (515)	31	208 740 (21 300)	105,8 (10,8)	40
4	A-1	90	E-40L	5782 (590)	85	223 440 (22 800)	117,6 (12,0)	90
5	Delrin ST 100			4165 (425)	275	127 400 (13 000)	823,2 (84)	70

Beispiele 14 bis 24

Nach der Verfahrensweise gemäß Beispiel 1 wurden Teststücke aus Mischungen aus Polyacetalharz A-1 (Tenac 3010) mit einzelnen Polyamid-Elastomeren B-8 bis B-15 und aus Gemischen aus Polyacetalharz A-2 (Tenac C 3510) mit den einzelnen Polyamid-Elastomeren B-16, B-9 und B-11 durch Extrusion und Spritzgießen hergestellt. Die an diesen Teststücken gemessenen Eigenschaften sind in Tabelle 3 gezeigt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

Beisp. 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24	Polyacetalharz		Polyamid-Elastomeres		Zugfestigkeit N/cm <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	Zug- dehnung (%)	Biegemodul N/cm <sup>2</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	Izod-Schlag- festigkeit N · cm/cm (kg · cm/cm)	relativer Glanz (%)
	Bezeich- nung	Mischungs- anteil (Gew.-Teile)	Bezeich- nung	Mischungs- anteil (Gew.-Teile)					
	A-1	90	B-8	10	5635 (575)	35	225 400 (23 000)	185,2 (18,9)	100
	A-1	90	B-9	10	5341 (545)	38	221 480 (22 600)	200,9 (20,5)	90
	A-1	90	B-10	10	5390 (550)	35	226 380 (23 100)	191,1 (19,5)	90
	A-1	90	B-11	10	5586 (570)	41	222 460 (22 700)	181,3 (18,5)	85
	A-1	90	B-12	10	5684 (580)	37	228 340 (23 300)	154,8 (15,8)	80
	A-1	90	B-13	10	5419 (553)	33	214 620 (21 900)	142,1 (14,5)	75
	A-1	90	B-14	10	5390 (550)	33	211 680 (21 600)	171,5 (17,5)	90
	A-1	90	B-15	10	5586 (570)	42	204 820 (20 900)	197 (20,1)	85
	A-2	90	B-16	10	4655 (475)	180	191 100 (19 500)	132,3 (13,5)	-
	A-2	90	B-9	10	4655 (475)	170	186 200 (19 000)	142,1 (14,5)	-
	A-2	90	B-11	10	4753 (485)	180	183 260 (18 700)	132,3 (13,5)	-

# Beispiel 25

Zur Prüfung der antistatischen Wirkung wurden die in Tabelle 4 gezeigten Elastomeren gesondert mit Polyacetalharz A-1 gemischt, die Mischung pelletisiert und Teststücke durch Spritzgießen hergestellt. An jedes Teststück wurde unter Verwendung eines statischen Spannungsmeßgeräts (Honest-meter) (Produkt der Shishido & Co.) eine Gleichspannung von 8 kV angelegt. Das Anlegen der Spannung wurde unterbrochen, wonach die Zeit gemessen wurde, in der das durch die Ladung erzeugte Potential auf die Hälfte abgefallen war. Vor dem Testen wurde eine Gruppe der Teststücke an der Luft bei 60 bis 70% relativer Feuchtigkeit stengelassen und eine weitere Gruppe der Teststücke wurde 5 Stunden lang bei 80°C im Vakuum getrocknet. Der Versuch zeigte, daß die erfindungsgemäßen Polyamid-Elastomeren, die Polyoxyethylenglycol-Segmente als weiche Segmente enthielten, ausgezeichnete antistatische Wirkungen zeigten.

Tabelle 4

Elastomeres	weiches Segment	Elastomer-Gehalt (Gew.-%)	Halbwertszeit des Potentials sec.
B-5	PEG	10	2
B-9	PEG	5	2,5
B-9	PEG	10	1,2
B-1	PTMG	10	10
Diamide E40L	PTMG	10	35
—	—	—	218
B-5	PEG	10	2,5*)
B-9	PEG	10	2*)
—	—	—	925

\*) Verwendung von getrockneten Teststücken.

## Beispiele 26 bis 33

### und Vergleichsbeispiele 6 bis 13

Ein Gemisch aus 5 Gew.-Teilen des in Herstellungsbeispiel 7 erhaltenen Polyamid-Elastomeren B-7 und 95 Gew.-Teilen Polyacetalharz A-1 wurde bei 200°C durch eine Strangpresse extrudiert und sofort mit kaltem Wasser von 10°C abgeschreckt, wobei unverstreckte Rohre mit einem Außendurchmesser von 3,2 mm und einem Innendurchmesser von 1,0 mm erhalten wurden. Diese Rohre wurden in der ersten Stufe mit einem Verstreckungsverhältnis von 6 : 1 bei einer Temperatur von 130°C und unter einem Druck von 39 bar (40 kg/cm<sup>2</sup>) bei einer Zugrate von 1,25 min<sup>-1</sup> und in der zweiten Stufe bei variierenden Verstreckungsverhältnissen von 1,33 : 1 bis 5,83 : 1 verstreckt, wobei die Temperatur 170°C, der Druck 196 bar (200 kg/cm<sup>2</sup>) und die Verzugrate 0,02 bis 0,32 min<sup>-1</sup> betrug. Dabei wurden verstreckte faserartige Materialien mit verschiedenen Gesamtverstreckungsverhältnissen im Bereich von 8 : 1 bis 35 : 1 erhalten.

Zum Vergleich wurde Polyacetalharz A-1 allein (ohne Zusatz eines Elastomeren aus einem Blockcopolymeren) unter den vorstehend angegebenen Bedingungen extrudiert und verstreckt, wobei ebenfalls verstreckte faserartige Materialien gebildet wurden.

Die Eigenschaften der verstreckten faserartigen Materialien wurden gemessen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt. Die Haftfestigkeit, die für die Beispiele 26 bis 33 in Tabelle 5 gezeigt ist, ist mit der Reißfestigkeit von Kautschuken vergleichbar.

Tabelle 5

	Verstrek- kungs- verhältnis	Zugmodul (GPa)	Zugfe- stigkeit (GPa)	Hook- Festigkeit (GPa)	Haft- festigkeit (kg/mm <sup>2</sup> )	Dichte- Verhältnis (%)	Aussehen	
Beisp. 26	8	10	1,0	0,45	6,3 (0,64)	100,7	transparent	5
27	12	20	1,3	0,60	6,3 (0,64)	101,4	transparent	10
28	15	30	1,5	0,63	6,3 (0,64)	102,1	transparent	
29	19	40	1,7	0,70	6,3 (0,64)	102,1	transparent	15
30	21	42	1,7	0,65	6,3 (0,64)	102,1	transparent	
31	24	50	1,4	0,60	6,3 (0,64)	102,1	durch- scheinend	20
32	28	55	1,2	0,53	6,3 (0,64)	97	weiß	
33	35	60	1,0	0,40	6,3 (0,64)	85	weiß	25
Vergl.-Beisp. 6	8	10	1,0	0,33	3,15 (0,32)	100,7	transparent	
7	12	20	1,3	0,32	3,15 (0,32)	101,4	transparent	
8	15	30	1,5	0,32	3,15 (0,32)	102,1	transparent	30
9	19	40	1,7	0,32	3,15 (0,32)	102,1	transparent	
10	21	42	1,7	0,30	3,15 (0,32)	102,1	transparent	35
11	24	50	1,4	0,30	3,15 (0,32)	102,1	durchschei- nend	
12	28	55	1,2	0,25	3,15 (0,32)	97	weiß	
13	35	60	1,0	0,20	3,15 (0,32)	85	weiß	40

Beispiele 34 bis 41

und Vergleichsbeispiel 5

Nach der Verfahrensweise der Beispiele 26 bis 33 wurden verstreckte faserartige Materialien aus Polyacetal-Zusammensetzungen, welche die in Tabelle 6 gezeigten verschiedenen Polyamid-Elastomeren enthielten, hergestellt. Die Eigenschaften der verstreckten faserartigen Materialien wurden gemessen und die dabei erzielten Meßergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt. Das faserartige Material gemäß Vergleichsbeispiel 14 konnte nicht bis zu einem Verstreckungsverhältnis von 20 : 1 verstreckt werden. Die in Tabelle 6 gezeigten Eigenschaften sind daher die des faserartigen Materials kurz vor dem Reißen, d. h. des faserartigen Materials mit einem Verstreckungsverhältnis von 15 : 1.

Beispiel 42

Ein nichtgestrecktes Rohr (Außendurchmesser 2,3 mm, Innendurchmesser 0,8 mm), das aus einer 5 Gew.-% des Polyamid-Elastomeren B-2 enthaltenden Polyacetal-Zusammensetzung hergestellt worden war, wurde in gleicher Weise wie in den Beispielen 26 bis 33 mit Verstreckungsverhältnissen von 8 : 1 bis 35 : 1 verstreckt, wobei verstreckte Polyacetal-Materialien gebildet wurden. Es wurde gefunden, daß diese verstreckten Materialien Zugmoduli von 10 bis 60 GPa, Zugfestigkeiten von 1,0 bis 1,8 GPa, Hook (Haken)-Festigkeiten von 0,40 bis 0,70 GPa, Haftfestigkeiten von 5,9 bis 6,9 N/mm<sup>2</sup> (0,6 bis 0,7 kg/mm<sup>2</sup>) und Dichteverhältnisse von 85 bis 102% zeigten, und daß sie eine ähnliche Tendenz aufwiesen wie die in den Beispielen 26 bis 33 erhaltenen verstreckten Materialien.



Tabelle 5

	Verstrek- kungs- verhältnis	Zugmodul (GPa)	Zugfe- stigkeit (GPa)	Hook- Festigkeit (GPa)	Haft- festigkeit (kg/mm <sup>2</sup> )	Dichte- Verhältnis (%)	Aussehen	
Beisp.								5
26	8	10	1,0	0,45	6,3 (0,64)	100,7	transparent	10
27	12	20	1,3	0,60	6,3 (0,64)	101,4	transparent	
28	15	30	1,5	0,63	6,3 (0,64)	102,1	transparent	
29	19	40	1,7	0,70	6,3 (0,64)	102,1	transparent	15
30	21	42	1,7	0,65	6,3 (0,64)	102,1	transparent	
31	24	50	1,4	0,60	6,3 (0,64)	102,1	durch- scheinend	20
32	28	55	1,2	0,53	6,3 (0,64)	97	weiß	
33	35	60	1,0	0,40	6,3 (0,64)	85	weiß	25
Vergl.-Beisp.								
6	8	10	1,0	0,33	3,15 (0,32)	100,7	transparent	
7	12	20	1,3	0,32	3,15 (0,32)	101,4	transparent	
8	15	30	1,5	0,32	3,15 (0,32)	102,1	transparent	30
9	19	40	1,7	0,32	3,15 (0,32)	102,1	transparent	
10	21	42	1,7	0,30	3,15 (0,32)	102,1	transparent	35
11	24	50	1,4	0,30	3,15 (0,32)	102,1	durchschei- nend	
12	28	55	1,2	0,25	3,15 (0,32)	97	weiß	
13	35	60	1,0	0,20	3,15 (0,32)	85	weiß	40

Beispiele 34 bis 41

und Vergleichsbeispiel 5

Nach der Verfahrensweise der Beispiele 26 bis 33 wurden verstreckte faserartige Materialien aus Polyacetal-Zusammensetzungen, welche die in Tabelle 6 gezeigten verschiedenen Polyamid-Elastomeren enthielten, hergestellt. Die Eigenschaften der verstreckten faserartigen Materialien wurden gemessen und die dabei erzielten Meßergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt. Das faserartige Material gemäß Vergleichsbeispiel 14 konnte nicht bis zu einem Verstreckungsverhältnis von 20 : 1 verstreckt werden. Die in Tabelle 6 gezeigten Eigenschaften sind daher die des faserartigen Materials kurz vor dem Reißen, d. h. des faserartigen Materials mit einem Verstreckungsverhältnis von 15 : 1.

Beispiel 42

Ein nichtgestrecktes Rohr (Außendurchmesser 2,3 mm, Innendurchmesser 0,8 mm), das aus einer 5 Gew.-% des Polyamid-Elastomeren B-2 enthaltenden Polyacetal-Zusammensetzung hergestellt worden war, wurde in gleicher Weise wie in den Beispielen 26 bis 33 mit Verstreckungsverhältnissen von 8 : 1 bis 35 : 1 verstreckt, wobei verstreckte Polyacetal-Materialien gebildet wurden. Es wurde gefunden, daß diese verstreckten Materialien Zugmoduli von 10 bis 60 GPa, Zugfestigkeiten von 1,0 bis 1,8 GPa, Hook (Haken)-Festigkeiten von 0,40 bis 0,70 GPa, Haftfestigkeiten von 5,9 bis 6,9 N/mm<sup>2</sup> (0,6 bis 0,7 kg/mm<sup>2</sup>) und Dichteverhältnisse von 85 bis 102% zeigten, und daß sie eine ähnliche Tendenz aufwiesen wie die in den Beispielen 26 bis 33 erhaltenen verstreckten Materialien.

Tabelle 6

		Elasto- meres Nr.	Elasto- mer- gehalt (Gew.-%) verhält- nis	Ver- strek- kungs- verhält- nis	Zug- modul (GPa)	Zug- festig- keit (GPa)	Hook-Fe- stigkeit (GPa)	Haft- festigkeit N/mm <sup>2</sup> (kg/mm <sup>2</sup> )	Dichte- verhältnis (%)	Aussehen
5										
10	Beisp. 34	B-7	3	21	42	1,7	0,40	6,3 (0,64)	102	transparent
	35	B-7	10	21	42	1,7	0,65	6,3 (0,64)	102	transparent
	36	B-7	30	21	28	1,2	0,55	6,3 (0,64)	102	transparent
15	37	B-2	5	21	39	1,6	0,60	6,3 (0,64)	102	transparent
	38	B-3	5	21	42	1,7	0,63	5,9 (0,60)	102	transparent
20	39	B-8	5	21	42	1,7	0,65	6,3 (0,64)	102	transparent
	40	B-10	5	21	42	1,7	0,65	6,7 (0,68)	102	transparent
25	41	B-14	5	21	36	1,5	0,58	5,9 (0,60)	102	transparent
	Vergl.- Beisp. 14	B-7	60	15	6	0,7	0,30	2,9 (0,30)	100	transparent
30										

## Beispiel 43

## und Vergleichsbeispiel 15

- 35 5 Gew.-Teile Pellets aus dem Polyamid-Elastomeren B-7 und 95 Gew.-Teile Pellets eines Acetalcopolymeren (Duracon M 25-04 der Polyplastic Co., Ltd.) wurden miteinander vermischt, bei 190°C durch eine Strangpresse extrudiert und sofort mit kaltem Wasser von 10°C abgeschreckt, wobei ein nichtgestrecktes Rohr mit einem Außendurchmesser von 3,2 mm und einem Innendurchmesser von 1,0 mm gebildet wurde.
- 40 Dieses Rohr wurde in einer ersten Stufe bei einer Temperatur von 130°C und unter einem Druck von 39 bar (40 kg/cm<sup>2</sup>) und bei einer Zugrate von 1,25 min<sup>-1</sup> in einem Verstreckungsverhältnis von 6 : 1 verstreckt und in einer zweiten Stufe bei einer Temperatur von 160°C, einem Druck von 196 bar (200 kg/cm<sup>2</sup>) und einer Zugrate von 0,02 bis 0,32 min<sup>-1</sup> im Verstreckungsverhältnis von 1,33 : 1 bis 5,00 : 1 verstreckt, wobei verstreckte faserartige Materialien mit Gesamt-Verstreckungsverhältnissen von 8 : 1 bis 30 : 1 erhalten wurden. Zum Vergleich
- 45 wurden verstreckte faserartige Materialien (Vergleichsbeispiel 15) nur aus dem Polyacetal-Copolymeren ohne Zumischen eines Elastomeren hergestellt, wobei ein nichtverstrecktes Rohr aus dem Polyacetal-Copolymeren unter den gleichen Bedingungen, die vorher angegeben wurden, verstreckt wurde. Die Eigenschaften der verstreckten faserartigen Materialien wurden gemessen, wobei sich zeigte, daß die erfindungsgemäßen ver-
- 50 streckten faserartigen Materialien einen Zugmodul von 10 bis 30 GPa, eine Zugfestigkeit von 0,7 bis 1,2 GPa, eine Hook-Festigkeit von 0,40 bis 0,65 GPa, Haftfestigkeiten von 5,9 bis 6,9 N/mm<sup>2</sup> (0,6 bis 0,7 kg/mm<sup>2</sup>) und Dichteverhältnisse von 85 bis 102% hatten, während das verstreckte faserartige Material gemäß Vergleichsbei-
- 55 spiel 15 einen Zugmodul von 10 bis 30 GPa, Zugfestigkeit von 0,7 bis 1,2 GPa, Hook-Festigkeiten von 0,4 bis 0,5 GPa, eine Haftfestigkeit von 2,9 N/mm<sup>2</sup> (0,3 kg/mm<sup>2</sup>) und Dichteverhältnisse von 85 bis 102% hatte. Die Abhängigkeit der Eigenschaften von dem Verstreckungsverhältnis ist ähnlich wie im Fall der Acetalhomopolymer-Zusammensetzungen gemäß Beispielen 26 bis 30.

## Beispiel 44

## und Vergleichsbeispiel 16

- 60 Unter Verwendung von Proben des verstreckten faserartigen Materials gemäß Beispiel 30 und gemäß Vergleichsbeispiel 10 wurden die Haftfestigkeit dieser Materialien gegenüber einem Epoxyharz (registriertes Warenzeichen Araldite Rapid der Showa Kobunshi Co., Ltd.) mit Hilfe der vorstehend angegebenen Methode gemessen. Das erfindungsgemäße verstreckte faserartige Material zeigte eine Haftfestigkeit von 14,2 N/mm<sup>2</sup> (1,45 kg/mm<sup>2</sup>) und das verstreckte faserartige Material gemäß Vergleichsbeispiel 10 zeigte eine Haftfestigkeit
- 65 von 13,2 N/mm<sup>2</sup> (1,35 kg/mm<sup>2</sup>). Beide Haftfestigkeitswerte waren der Reißfestigkeit (Zugfestigkeit beim Bruch) von Kautschuken vergleichbar.

#### Beispiel 45

10 Gew.-Teile Pellets des Polyamid-Elastomeren B-7 und 90 Gew.-Teile Pellets des Polyacetalharzes A-1 wurden miteinander vermischt und bei 200°C durch eine Strangpresse extrudiert, wobei ein nichtverstrecktes Rohr mit einem Außendurchmesser von 4,6 mm und einem Innendurchmesser von 1,5 mm gebildet wurde. Das Rohr wurde dann unter Druck bei einem Verstreckungsverhältnis von 20 : 1 verstreckt, wobei ein verstrecktes Monofilament mit einem Innendurchmesser von 1,0 mm, einem Zugmodul von 40 GPa, einer Zugfestigkeit von 1,7 GPa und einer Dehnung von 6 bis 8% erhalten wurde. Das so hergestellte verstreckte Monofilament wurde einem kontinuierlichen Sandstrahlvorgang mit Hilfe von Aluminiumoxid (durchschnittliche Teilchengröße 74 µm) unterworfen, 10 Sekunden lang in eine 40 Gew.-% Resorcin enthaltende RF-Lösung von 23°C getaucht, während 20 Sekunden einer Behandlung durch trockenes Erhitzen auf 160°C unterworfen, 10 Sekunden lang in eine RFL-Lösung von 23°C getaucht und 5 Minuten lang einer Behandlung durch trockenes Erhitzen auf 165°C unterworfen.

Dann wurde ein Ende des so behandelten Monofilaments in einer Länge von 10 mm in ein Rohkautschukgemisch für den Mantel von Automobilreifen eingebettet und während 30 Minuten in einer Heißpresse einer Wärmebehandlung bei 150°C unter einem Pressendruck von 343 N/cm<sup>2</sup> (35 kg/cm<sup>2</sup>) unterworfen, wobei ein Teststück erhalten wurde. Unter Verwendung dieses Teststückes wurde gemäß der A-Methode (T-Test) nach JIS L-1017 (1983) die Zugkraft gemessen, die erforderlichlich war, um das eingebettete Monofilament aus dem Kautschuk herauszuziehen, und die Haftfestigkeit wurde dann nach folgender Gleichung errechnet:

$$\text{Haftfestigkeit} = \frac{\text{Zugkraft (g)}}{\pi \times 1,0 (\text{Monofilament-Durchmesser in mm}) \times 10 (\text{eingebettete Länge in mm})}$$

Das Ergebnis zeigte, daß die Haftfestigkeit des Monofilaments 1340 g/mm betrug.

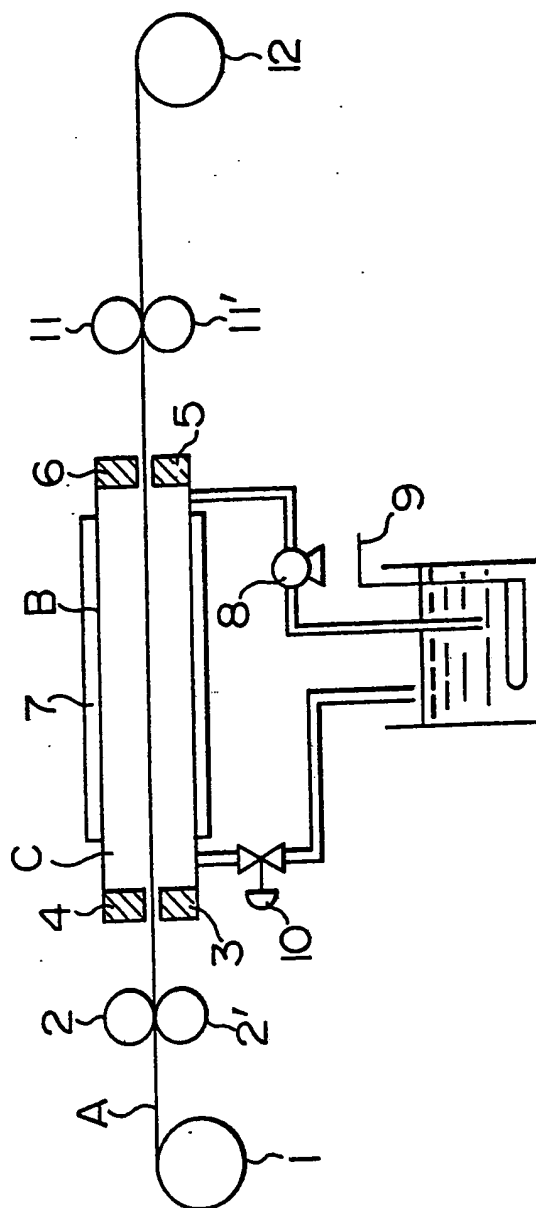
Die vorstehend angewendete RF-Lösung und RFL-Lösung wurden wie folgt hergestellt: Die RF-Lösung wurde erhalten, indem 16,2 Gew.-Teile Resorcin, 20,0 Gew.-Teile 37%ige wässerige Formaldehyd-Lösung, 0,41 Gew.-Teile Natriumhydroxid und 373,8 Gew.-Teile Wasser miteinander vermischt und das gebildete Gemisch 6 Stunden lang bei 23°C gerührt wurde.

Die RFL-Lösung wurde hergestellt, indem 282,2 Gew.-Teile eines Vinylpyridin-Terpolymerlatex (Produkt der Sumitomo Naugatuck Co., Ltd., vertrieben unter dem Warenzeichen "PYRATEx"), 43,3 Gew.-Teile Styrol-Butadien-Kautschuklatex (Produkt "J-9049" der Nippon Zeon Co., Ltd.), 11,8 Gew.-Teile Naturkautschuklatex (Produkt "H & C" der HMPB) und 233,3 Gew.-Teile Wasser zu der wie vorstehend hergestellten gesamten RF-Lösung gegeben wurden, das Gemisch 24 Stunden lang bei 23°C gerührt wurde und dann 18,0 Gew.-Teile einer 28 gew.-%igen Ammoniaklösung zugefügt wurden.

#### Beispiel 46

Das gemäß Beispiel 45 mit der RF-Lösung und der RFL-Lösung behandelte verstreckte Monofilament wurde 3 Minuten lang bei 165°C der Relaxation überlassen, mit einem Rohkautschukgemisch für die Karkasse eines Automobilreifens überzogen und 5-fach auf eine Trommel mit einem Durchmesser von 588 mm gewickelt, wobei ein Reifenwulst für einen Fahrradreifen gebildet wurde. Unter Verwendung dieses Wulstes wurde in einer Reifen-Formmaschine ein Fahrradreifen hergestellt und nach der Vulkanisation der fertige Fahrradreifen erhalten. Die Zugfestigkeit des Wulsteils des Reifens betrug 5625 N (574 kg), d. h. 85% der Zugfestigkeit der verstreckten Monofilamente. Der Wulst haftete vollständig an dem Kautschuk.

161



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**